This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

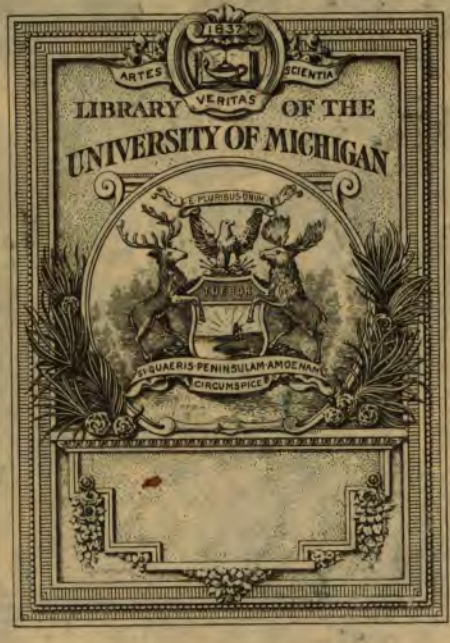
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

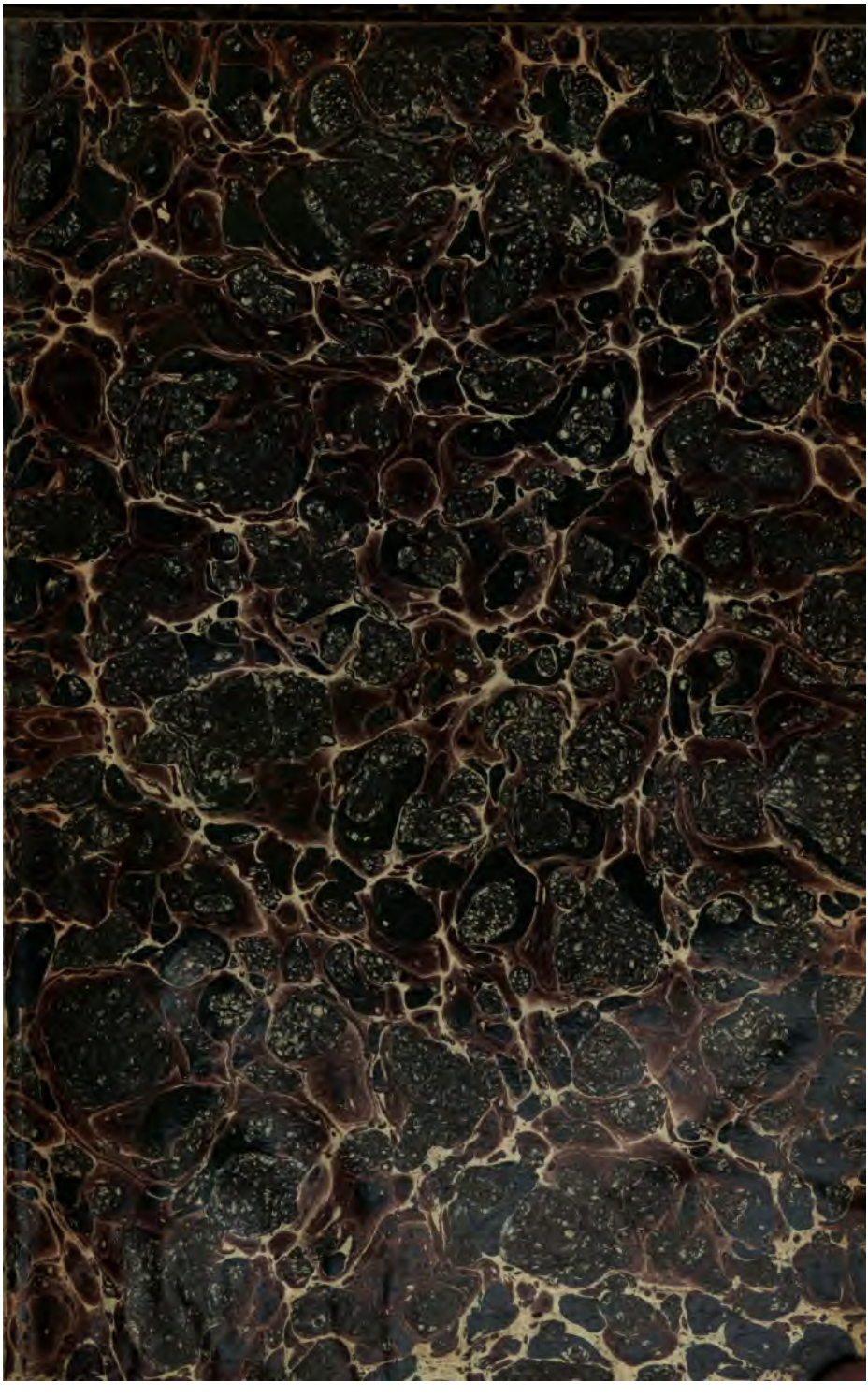
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



QC
1
.A613

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXIII.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREI UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

GENERAL LIBRARY
University of

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND DREIZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND NEUN UND ACHTZIGSTER.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CXIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Absorption und Strahlung der Wärme durch Gase und Dämpfe; und über den physischen Zusammenhang von Strahlung, Absorption und Leitung; von J. Tyndall 1

II. Ueber Fluorescens der Wärme; vom Fürsten Salm-Horstmar 54

III. Ueber die Reibung der Flüssigkeiten; von O. E. Meyer . . 55

IV. Ueber musikalische Temperatur; von H. Helmholtz . . . 87

V. Ueber Widerstandsmaafse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Wärme; von Werner Siemens 91

VI. Ueber die unterniobsauren Salze; von H. Rose 105

VII. Ueber die Atomgewichte des Chroms, Arsens und Antimons; von F. Kefsler 134

VIII. Untersuchung einer Methode, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten mit der Uhr zu bestimmen; von F. Mohr . . . 156

IX. Die Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichts in Flüssigkeiten suspendirter Niederschläge; von H. Fleck 160

Seite

X. Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure; von R. Schneider 169

XI. Ueber das Vorkommen von krystallisirtem Quarz im Meteorstein von Xiquipilco in Mexico; von G. Rose 184

XII. Verbesserte Construction des Nicol'schen Prismas; von B. Hasert 188

XIII. Chrysophan, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung; von H Grothe 190

XIV. Aufforderung 191

XV. Neue sympathetische Schrift 192

(*Geschlossen am 4. Juni* 1861.)

Zweites Stück.

I. Ueber die Reibung der Flüssigkeiten; von O. E. Meyer (Fortsetzung) 193

II. Ueber die vortheilhafteste Form der Magnete; von Lamont. . 239

III. Ueber die Einwirkung des Magnets auf die elektrische Entladung; von Plücker 249

IV. Das Doppelmeteor von Elmira und Long-Island 280

V. Ueber die Krystallform des Bucklandits vom Laacher See; von G. vom Rath 281

VI. Ueber die unterniobsauren Salze; von H. Rose (Schluſs) . . 292

VII. Ueber ein einfaches, schärfer messendes Atmometer; von A. Mühry 305

VIII. Verfahren für photographische Abdrücke; von F. A. Oppenheim 308

IX. Ueber das Tönen der die Elektricität leitenden Kupferdrähte in einem kleinen elektromagnetischen Rotationsapparat; von G. Mofs 316

Seite

X. Ueber die Messung der Gehörweite und die Ungleichheit derselben für das rechte und linke Ohr; von E. Knorr 320

XI. Ueber die Dauer des Funkens, welcher die Entladung eines Leiters begleitet; von P. L. Rijke 327

XII. Ueber die von Hrn Zöllner beschriebene Pseudoskopie; von E. Bacaloglo 333

XIII. Barometerformel für kleine Höhen 336

(*Geschlossen am 9. Juli* 1861.)

Drittes Stück.

I. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen; von G. Kirchhoff und R. Bunsen 337

II. Ueber das Dichtigkeitsmaximum des Meerwassers; von C. von Neumann 382

III. Ueber die Reibung der Flüssigkeiten; von O. E. Meyer (Schluſs) 383

IV. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath 425

V. Ueber die elektrische Flaschenentladung; von W. Feddersen 437

VI. Ueber den Feldspath im geschmolzenen Zustand; von S. D. Hayes 468

VII. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose 472

VIII. Ueber die durch Verletzung eines Krystalls entstehenden Krystallflächen; von Frankenheim 488

IX. Ueber die von Pasteur beobachtete Anomalie am ameisensauren Strontian, von E. Jacobsen 493

X. Die Bildung der hemiëdrischen Flächen am chlorsauren Natron; von Demselben 498

XI. Ueber eine neue Methode, die sphärische Aberration mit Hülfe der Interferenz zu untersuchen; von H. Schröder 502

Seite

XII. Einfaches Gesetz für die Vertheilung der Elektricität auf einem Ellipsoïd; von C. Neumann 506

XIII. Notiz über den Meteoritenfall zu Killeter in Irland. Briefliche Mittheilung von O. Buchner 508

XIV. Zwei neuere Meteorsteinfälle. Briefliche Mittheilung von Demselben 510

XV. Ueber eine durch Photographie hervorgetretene direct nicht wahrgenommene Lichterscheinung und über photographische Darstellung des geschichteten elektrischen Lichtes; von H. W. Dove 511

(*Geschlossen am* 8. *August* 1861.)

Viertes Stück.

I. Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektricität; von G. Quincke 513

II. Ueber die Zusammensetzung des Stauroliths; von C. Rammelsberg 599

III. Zur Scheidung des Strontians vom Kalk; von F. Schaffgotsch 615

IV. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose 624

V. Ueber das Normal-Aräometer; von E. H. v. Baumhauer . . 639

VI. Ueber die thermischen Verhältnisse der Krystalle; von F. Pfaff 647

VII. Ueber Hrn. Dr. Fleck's Méthode zur Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes in Flüssigkeiten suspendirter Niederschläge; von Mohr 655

(*Geschlossen am* 10. *August* 1861.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Tyndall, S. 9, 18 u. 21

Taf. II. — Rijke, Fig 1, S. 328; Fig. 2, S. 330; Fig. 3, S. 331. — Mohr, Fig 4, S. 157. — Fleck, Fig. 5, S. 165. — Lamont, Fig. 6 und 7, S. 242; Fig. 8, S. 243; Fig. 9 u. 10, S. 244; Fig. 11 u. 12, S. 245. — Mofs, Fig. 13, S. 316; Fig. 14, S. 317. — Mühry, Fig. 15, S. 306.

Taf. III. — Meyer, Fig. 1 u. 2, S. 194; Fig. 3, S. 205; Fig. 4, 5 u. 6, S. 413. — Bunsen und Kirchhoff, Fig. 7, S. 374; Fig. 8, S. 375.

Taf. IV. — Meyer, Fig. 1, S. 403 u. 404; Fig. 2, S. 405.

Taf. V. — Bunsen u. Kirchhoff, Fig. 1, S. 349 u. 367; Fig. 2, S. 350; Fig. 3, S. 369; Fig. 4, S. 341 und 378.

Taf. VI. — G. v. Rath, Fig 1 u. 2, S. 285; Fig. 3 u. 3^a, S. 289; Fig. 4, 4^a, u. 5, 5 , S. 289; Fig. 6^a, 6^b, 6^c, S. 426; Fig. 7, S. 427; Fig. 8, 8^a, S. 431; Fig. 9, S. 433; Fig. 10, S. 435.

Taf. VII. — Feddersen, Fig. 1, S. 442 u. 443; Fig. 2, S. 449; Fig. 3 bis 13, S. 455; Fig. 14 bis 19, S. 456; Fig. 20, S. 458. — Jacobsen, Fig 21 bis 24, S. 494; Fig. 25, S. 495. — Schröder, Fig. 26, S. 504; Fig. 27 bis 29, S. 505.

Taf. VIII. — Bunsen und Kirchhoff, Fig. 1, S. 373. — Quincke, Fig. 2, S. 516, 541 u. 579; Fig. 3, S. 516; Fig. 4, S. 528; Fig. 5, S. 545; Fig. 6, S. 551; Fig. 7, S. 564, Fig. 8, S, 570, 575 u. 582; Fig. 9, S. 571; Fig. 10, S. 571, 574 u. 582; Fig. 11, S. 596. — Pfaff, Fig. 12, S. 649.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Tyndall.

S. 15 Z. 3 v. u. l. Abstand st. Anstand

S. 20 Z. 2 v. o. l. Glasflasche st. Gasflasche

S. 38 sind die Zahlen in Z. 14 u. 15 v. u. zu streichen

Zum Aufsatz von F. Schaffgotsch.

S. 192 Z. 4 v u. l. Schwefelcyankalium st. Schwefelkalium

1861. ANNALEN No. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXIII.

I. *Ueber die Absorption und Strahlung der Wärme durch Gase und Dämpfe, und über den physischen Zusammenhang von Strahlung, Absorption und Leitung; von John Tyndall.*

§. 1.

Die Untersuchungen über Gletscher, welche ich von Zeit zu Zeit die Ehre hatte der K. Gesellschaft vorzulegen, lenkten meine Aufmerksamkeit speciell auf die Beobachtungen und Speculationen von De Saussure, Fourier, Pouillet und Hopkins über den Durchgang der solaren und terrestrischen Wärme durch die Atmosphäre der Erde. Hierdurch entstand bei mir der Wunsch, die gegenseitige Wirkung von strahlender Wärme und Gasen aller Arten zum Gegenstand einer experimentellen Untersuchung zu machen.

Unsere Kenntnifs in diesem Zweige der Physik ist ungemein beschränkt. Meines Wissens läfst sich die Literatur über diesen Gegenstand in wenig Worten geben.

Aus Versuchen mit seinem bewunderswürdigen thermoelektrischen Apparat schliefst Melloni, dafs für eine Strecke von 5 bis 6 Metern die Absorption der strahlenden Wärme durch die atmosphärische Luft vollkommen unmerklich sey.

Mit einem sehr empfindlichen Apparat derselben Art fand Dr. Franz in Berlin, dafs die in einer drei Fufs langen Röhre enthaltene Luft 3 Proc. von der hindurch gesandten Wärme einer Argand'schen Lampe absorbire, d. h. dafs, wenn man 100 die Anzahl der durch die aus-

gepumpte Röhre gehenden Strahlen nennt, die Anzahl der durch die luftvolle Röhre gehenden nur 97 sey.

Weiterhin werde ich Gelegenheit haben zu zeigen, dafs das von Dr. Franz erhaltene Resultat von einem Fehler seiner Beobachtungsweise herrührt. Diefs sind, wie bekannt, die einzigen Beobachtungen dieser Art und sie lassen das vor uns liegende Feld der Untersuchung ganz unbebaut.

§. 2.

Zu Anfang dieser Untersuchung fühlte ich die Nothwendigkeit, mit einem Galvanometer von gröfserer Empfindlichkeit als der gewöhnlichen zu arbeiten. Das von mir angewandte Galvanometer war von Sauerwald in Berlin gearbeitet, von dessen Geschicklichkeit als Mechaniker man nicht hoch genug sprechen kann.

Der Draht des zu diesem Instrumente gehörigen Gewindes bestand aus Kupfer, erhalten von einer galvanoplastischen Manufactur der preufsischen Hauptstadt, war aber nicht frei von magnetischen Metallen. In Folge dieser Unreinheit wichen die Nadeln, wenn sie vollkommen astatisch waren, mehr als 30 Grade rechts und links von der neutralen Linie ab. Um diese Abweichung zu neutralisiren, wurde ein magnetischer Compensator angewandt, durch den die Nadel sanft auf den Nullpunkt zurückgeführt wurde.

Allein durch diese Einrichtung verlor das Instrument sehr an Empfindlichkeit und genaue quantitative Bestimmungen waren mit demselben nicht erhaltbar. Ich suchte daher das Berliner Gewinde durch ein weniger magnetisches zu ersetzen. Hr. Becker versah mich zunächst mit einem, welches die seitliche Ablenkung von 30° auf 3° zurückführte.

Allein selbst dieser kleine Rückstand war eine Quelle grofser Unbequemlichkeit für mich, und meine Untersuchungen liefsen mich fast daran verzweifeln, reinen Kupferdraht zu erhalten. Ich wufste, dafs es Prof. Magnus gelungen war, solchen für sein Galvanometer zu erhalten, allein nur mit aufserordentlicher Anstrengung. Ehe ich solche Ar-

heit unternahm, fiel mir bei, dafs zu meinem Zwecke ein Magnet ein unmittelbares und vollkommnes Prüfmittel für die Reinheit des Drahtes abgebe. Reines Kupfer ist diamagnetisch; eine Abstofsung oder Anziehung durch den Magnet würde also auf einmal zeigen, ob es für den beabsichtigten Zweck geeignet sey oder nicht.

Stücke des Drahts, den mir Hr. Sauerwald zuerst geliefert hatte, wurden stark angezogen vom Magnet. Auch der mir von Hrn. Becker gelieferte Draht, bekleidet mit seiner grünen Seide, wurde angezogen, doch in viel schwächerem Grade.

Ich entfernte nun die Bekleidung mit grüner Seide von letzterem und prüfte den nackten Draht. Nun wurde er *abgestofsen*. Der ganze Uebelstand lag also in der grünen Seide; irgend eine Eisenverbindung war zum Färben derselben angewandt, und von dieser rührte offenbar die Abweichung meiner Nadel vom Nullpunkt her.

Ich liefs die grüne Seide vom Draht entfernen, und ihn von sauberen Händen mit weifser überspinnen, und hatte nun ein vollkommenes Galvanometer. Die Nadel kehrt, nach Aufhebung des Stroms, genau auf Null zurück, und ist von aller magnetischen Einwirkung abseiten des Gewindes vollkommen befreit.

In der That, während wir Agatplatten und andere gelehrte Methoden ersonnen haben, um den grofsen Uebelstand eines magnetischen Gewindes zu beseitigen, liegen die Mittel dazu auf der Hand. Nichts ist leichter zu finden als diamagnetischer Kupferdraht, selbst von der gröfsten Feinheit. Von elf Proben, von denen mir vier von Hrn. Becker geliefert, und sieben aufs Gerathewohl aus unserem Laboratorium genommen wurden, erwiesen sich neun diamagnetisch und nur zwei magnetisch.

Der einzige Mangel jener feinen Instrumente, mit denen Du Bois-Reymond seine bewunderswürdigen Untersuchungen anstellt, ist vielleicht der oben angegebene. Die Nadel kommt nie auf Null, sondern wird durch den Compensator dahin getrieben. Dieser Fehler kann vollständig

entfernt werden. Ersetzt man die grüne Seide durch saubere weifse, so ist man, wie grofs auch das Gewinde sey, des Compensators überhoben, und hat die grofse Empfindlichkeit gesichert. Das Instrument wird zu quantitativen Messungen geeignet. Effecte, welche sonst aufser dem Bereiche der Versuche lagen, werden nun sichtbar gemacht; während die bisher festgestellten Resultate sich mit einem Bruchtheil der jetzt gebräuchlichen Drahtlänge erhalten lassen.

§. 3.

Unsere gegenwärtige Kenntnifs von dem Verhalten flüssiger und starrer Körper würde zu dem Schlusse führen, dafs wenn Gase und Dämpfe ein wahrnehmbares Absorptionsvermögen auf strahlende Wärme ausüben, diese Absorption sich am meisten bei Wärme aus dunkler Quelle äufsern werde. Allein die Anwendung solcher Wärme stöfst auf eine experimentelle Schwierigkeit. Wie sollen wir nämlich die Enden des Behälters verschliefsen, durch welchen die Wärmestrahlen hindurch zu senden sind? Wie Melloni gefunden, absorbirt eine Glasplatte von einem Zehntelzoll Dicke alle Strahlen, die von einer die Temperatur des siedenden Wassers besitzenden Quelle ausgehen, und volle 94 Proc. von den Strahlen aus einer Quelle von 400° C. Folglich würde eine Röhre, die mit Glasplatten versehen wäre, für den nun in Betracht stehenden Zweck kaum mehr geeignet seyn als eine durch Metallplatten verschlossene Röhre.

Steinsalz bietet sich sogleich als die geeignete Substanz dar; allein es ist ungemein schwierig dasselbe in Platten von gehöriger Gröfse und Durchsichtigkeit zu erlangen. Wäre ich in dieser Beziehung weniger gut ausgerüstet gewesen, würden die dadurch entstehenden Hindernisse in der That unüberwindlich gewesen seyn.

Die ersten Versuche wurden gemacht mit einer 4 Fufs langen und 2,4 Zoll weiten Röhre von planirtem Zinn, deren Enden messingene Ansätze zur Aufnahme der Steinsalzplatten hatten. Jede Platte wurde durch einen Bajon-

netschlüssel fest an das Randstück gedrückt, getrennt von demselben durch eine passende Zwischenlage. Zu diesem Behufe wurden verschiedene Arten von ledernen Ringen angewandt und verworfen; zuletzt nahm ich dazu vulkanisirtes Kautschuck, sehr schwach eingefettet mit einer Mischung von Wachs und Wallrath.

Mit der Röhre war ein T-förmiges Stück verknüpft, das auf der einen Seite mit einer guten Luftpumpe communicirte und auf der anderen Seite mit der freien Luft oder mit einem Gefäfse, welches das zu den Versuchen dienende Gas enthielt.

Nachdem die Röhre horizontal befestigt worden, wurde ein Leslie'scher Würfel, der heifses Wasser enthielt, dicht vor einem ihrer Enden aufgestellt, während eine vortreffliche thermo-elektrische Säule, verbunden mit ihrem Galvanometer, dem andern dargeboten ward. Nach Auspumpung der Röhre wurde ein polirter Metallschirm, der zwischen dem heifsen Würfel und der benachbarten Steinsalzplatte stand, fortgenommen. Dann gingen die Wärmestrahlen durch die Röhre, fielen auf die Thermosäule und bewirkten eine stehende Ablenkung von 30°. Die Temperatur des Wassers war beim ersten Versuch eigends so abgeglichen, dafs diese Ablenkung hervorgebracht ward.

Nun wurde trockne Luft in die Röhre eingelassen und die Galvanometernadel mit möglichster Sorgfalt beobachtet. Selbst mit Hülfe einer Lupe konnte ich nicht die geringste Aenderung ihrer Lage entdecken. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, derselben Probe unterworfen, gaben dasselbe negative Resultat.

Die Temperatur des Wassers wurde nun erst erniedrigt, so dafs folgweise eine Ablenkung von 20° und 10° entstand, und darauf erhöht, bis die Ablenkung auf 40°, 50°, 60° und 70° stieg; allein in keinem Falle rief die Einführung von Luft oder einem der obigen Gase in die ausgepumpte Röhre irgend eine merkliche Veränderung in der Lage der Nadel hervor.

Bei Anstellung der obigen Versuche trat ein Uebelstand

hervor, nämlich die wohlbekannte Eigenschaft des Galvanometer, dafs seine Grade ungleiche Beträge von Wärmewirkungen repräsentiren. Bei meinem Instrumente z. B. beträgt die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Nadel von 60° auf 61° zu treiben, ungefähr das Zwanzigfache von derjenigen, welche sie von 11° auf 12° bringt. Bei den kleinen vorhin gegebenen Ablenkungen befand sich die Nadel freilich in einer empfindlichen Lage, allein die durch die Röhre gehende totale Wärmemenge war so unbedeutend, dafs ein kleiner Bruchtheil derselben, selbst absorbirt, der Wahrnehmung entgehen konnte. Bei den grofsen Ablenkungen dagegen war zwar die gesammte Wärmemenge grofs und die absorbirte Menge könnte ihr proportional gewesen seyn; allein die Nadel befand sich in einer solchen Lage, dafs eine sehr bedeutende Abnahme der Wärme erforderlich war, um eine merkliche Aenderung hervorzubringen. Daraus entsprang der Gedanke, wo möglich mit grofsen Wärmemengen zu operiren und dabei die Nadel, welche deren Absorption angeben sollte, fortwährend Lagen ihrer gröfsten Empfindlichkeit einnehmen zu lassen.

Der erste Versuch, diese Aufgabe zu lösen, war folgender. Mein Galvanometer war ein differentiales. Das Gewinde bestand aus zwei neben einander gewickelten Drähten, so dafs durch jeden derselben, unabhängig von dem andern, ein Strom gesandt werden konnte. Die Thermosäule wurde an einem Ende der zinnernen Röhre aufgestellt, und mit ihr wurden die Enden des einen Galvanometerdrahts verbunden. Nachdem eine bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Kupferkugel vor dem anderen Ende der Röhre aufgestellt worden, wich die Galvanometernadel bis zu ihrer Hemmung bei 90° ab. Nun wurden die Enden des zweiten Drahts mit einer zweiten Säule so verbunden, dafs, wenn man die letztere der Kupferkugel näherte, der erregte Strom in einer Richtung entgegengesetzt der ersteren durch das Galvanometer ging. Allmählich, so wie die zweite Säule näher an die Wärmequelle gebracht

wurde, wich die Nadel von der Hemmung zurück, und, als die beiden Ströme fast gleich geworden, stand die Nadel dicht bei Null. Hier hatten wir also eine kräftige Wärmefluth durch die Röhre, und wenn eine vier Fuſs lange Gassäule irgend eine merkliche Absorption ausübte, so befand sich die Nadel in der vortheilhaftesten Lage sie anzugeben. Beim ersten, in dieser Weise angestellten Versuch geschah die Neutralisation des einen Stroms durch den andern als die Röhre mit Luft gefüllt war, und es fragte sich nun: Wird die Entfernung der Luft die Gleichheit stören? — Sie that es, doch nicht ganz in der erwarteten Weise.

Bei beginnender Auspumpung der Röhre bewegte sich die Nadel plötzlich in einer Richtung, welche anzeigte, daſs durch die theilweis entleerte Röhre eine geringere Wärmemenge ging als durch die luftvolle. Bald aber stand die Nadel still, wandte sich, sank rasch auf Null hinab und ging auf die andere Seite, wo ihre Ablenkung bleibend ward. Die zu diesem Versuch angewandte Luft kam direct aus dem Laboratorium und der erste Ausschlag der Nadel rührte von den Wasserdämpfen her, die durch die plötzliche Auspumpung der Röhre niedergeschlagen waren. Wenn die Luft vor ihrem Eintritt in die Röhre über Chlorcalcium oder über Bimstein, befeuchtet mit Schwefelsäure, geleitet wurde, war kein solcher Effect zu beobachten. Die Nadel bewegte sich stets in *einer* Richtung bis sie das Maximum ihrer Ablenkung erreicht hatte, zum Beweise, daſs in allen Fällen strahlende Wärme durch die in der Röhre befindliche Luft absorbirt worden war.

Diese Versuche wurden im Frühling 1859 begonnen und ohne Unterbrechung sieben Wochen lang fortgesetzt. Während dieser ganzen Zeit war der Verlauf der Untersuchung ein unaufhörlicher Kampf mit experimentellen Schwierigkeiten. Qualitative Resultate wurden leicht erhalten, aber ich strebte nach genauen Messungen, und solche konnten mit einer veränderlichen Wärmequelle wie die Kupferkugel nicht erlangt werden. Ich griff daher zu kupfernen

Würfeln, die ein stark erhitztes, leicht flüssiges Metall oder Oel enthielten, ward aber von deren Wirkung nicht befriedigt. Endlich construirte ich eine Lampe, welche eine Gasflamme längs einer Kupferplatte lieferte, und um diese Flamme constant zu halten, brachte ich in die Gasleitung einen speciell zu diesen Zweck construirten Regulator. Um die Platte vor der Wirkung von Luftströmen oder plötzlichen Veränderungen der äufseren Temperatur zu schützen, wurde sie und die Lampe umgeben mit Metallschirmen, die dick mit Gyps bekleidet waren. Ich richtete es auch so ein, dafs die ausstrahlende Platte eine der Wände einer Kammer bildete, welche mit der Luftpumpe verbunden und evacuirt werden konnte, so dafs die von der Kupferplatte ausgesandte Wärme, vor ihrem Eintritt in die Experimentir-Röhre, einen luftleeren Raum durchstreichen, und somit die Qualität behalten mufste, welche sie im Moment der Emission besafs. Mit diesem Apparat bestimmte ich im Sommer 1859 annähernd die Absorption von 9 Gasen und 20 Dämpfen; allein vermehrte Erfahrung und verbesserte Methoden haben den Werth dieser zuerst gemachten Versuche so verringert, dafs ich die Frucht dieser sieben Wochen ohne Weiteres übergehen will.

Am 9. Sept. 1860 nahm ich die Untersuchung wieder auf. Drei Wochen lang arbeitete ich mit der Kupferplatte als Wärmequelle, allein zuletzt verwarf ich sie wegen ihrer unzulänglichen Constanz. Ich griff wieder zu dem Würfel mit heifsem Oel und setzte mit diesem die Arbeit bis zum 29. Oct. fort. Während dieser letzten sieben Wochen experimentirte ich täglich 8 bis 10 Stunden; allein diese Versuche sollten unglücklicherweise das Schicksal der früheren theilen. In der That war diese Zeit nur eine Lehrzeit, ein fortgesetzter Kampf mit den Schwierigkeiten des Apparats und den Mängeln der Oertlichkeit, in welcher die Untersuchung angestellt wurde.

Mein Grund zur Anwendung der oben erwähnten höheren Wärmequellen war der, dafs einige der von mir untersuchten Gase ein so kleines Absorptionsvermögen haben,

dafs es einer sehr hohen Temperatur bedurfte, um es deutlich sichtbar zu machen. Für andere Gase und für *alle* Dämpfe, die ich kennen lernte, würde eine Quelle von niederer Temperatur ausgereicht, aber schwerlich Vorzüge gehabt haben. Endlich wurde ich veranlafst zum siedenden Wasser zu greifen, welches zwar viel schwächere Wirkungen giebt, sich aber doch in so constanter Temperatur erhalten läfst, dafs Ablenkungen, die bei den andern Quellen durch die Beobachtungsfehler versteckt würden, mit ihm zu wahren quantitativen Absorptionsmaafsen werden.

§. 4.

Der zu den Absorptions-Versuchen angewandte Apparat ist auf Taf. I abgebildet. *SS'* ist die Experimentir-Röhre, aus Messing bestehend, innen polirt, und, wie die Figur zeigt, verbunden mit der Luftpumpe *AA*. Bei *S* und *S'* ist die Röhre durch Steinsalzplatten luftdicht verschlossen. Die Länge von *S* nach *S'* beträgt 4 Fufs. *C* ist ein Würfel, enthaltend siedendes Wasser, in welches das Thermometer *t* eingetaucht ist. Der Würfel ist aus Kupfer gegossen und auf der einen seiner Seiten versehen mit einem Ring, woran ein Messingrohr, von gleichem Durchmesser wie *SS'* und mit diesem luftdicht verbindbar, sorgfältig angelöthet ist. Die Seite des Würfels innerhalb des Ringes ist die ausstrahlende Fläche; sie ist mit Lampenrufs überzogen. So befindet sich denn zwischen dem Würfel *C* und der ersten Steinsalzplatte eine Vorderkammer *F*, die durch das biegsame Rohr *DD* mit der Luftpumpe verbunden ist und unabhängig von *SS'* ausgepumpt werden kann. Um zu verhindern, dafs Wärme durch Leitung die Steinsalzplatte *S* erreiche, ist die Röhre *F* durch ein Gefäfs *V* geführt, und an demselben beim Ein- und Austritt festgelöthet. Diefs Gefäfs wird unausgesetzt mit kaltem Wasser versehen, welches durch das bis zu seinem Boden hinabgehende Rohr *ii* eintritt, während das erwärmte Wasser durch das Rohr *ee* abfliefst; die beständige Circulation der Flüssigkeit nimmt vollständig die Wärme fort, welche sonst

die Platte *S* erreichen würde. Der Würfel *C* wird durch die Gaslampe *L* erhitzt. *P* ist die thermo-elektrische Säule mit ihrem Stative, vor dem Ende *S'* der Experimentir-Röhre stehend, und versehen mit zwei konischen Reflectoren, wie die Figur zeigt. *C'* ist der compensirende Würfel, der dazu dient, durch seine Strahlung die Wirkung der durch *SS'* gehenden Strahlen zu neutralisiren. Dieſs ist eine sehr feine Operation und um sie zu bewerkstelligen ist der Doppelschirm *H* versehen mit einer Schraubenvorrichtung, mittelst deren er um äuſserst kleine Strecken vor- und rückwärts geschoben werden kann. *NN* ist das Galvanometer mit seinen vollkommen astatischen Nadeln und seinem vollkommen unmagnetischem Gewinde; es ist mit der Säule *P* durch die Drähte *ww* verbunden. *YY* ist ein System von sechs Chlorcalcium-Röhren, jede 2,5 Fuſs lang. *Z* ist eine U-förmige Röhre, enthaltend Bimsteinstücke, befeuchtet mit starker Aetzkalilauge, und *X* ist eine zweite ähnliche Röhre enthaltend Bimsteinstücke, benäſst mit concentrirter Schwefelsäure. Wenn man nur *Trocknung* beabsichtigte, ward die Kaliröhre fortgelassen; waren dagegen, wie bei der atmosphärischen Luft, zugleich Feuchtigkeit und Kohlensäure, zu entfernen, so wurde die Kaliröhre eingeschaltet. *GG* ist ein Gasometer, aus welchem das zu untersuchende Gas durch die Trocken-Röhren und von da durch die Röhre *pp* in die Experimentir-Röhre *SS'* gesandt wurde. Der Ansatz bei *M* und die Vorrichtung bei *OO* kommen für jetzt nicht in Betracht. Ich werde ihrer nach und nach gelegentlich erwähnen.

Die Verfahrungsweise war folgende. Nachdem die Röhre *SS'* und die Kammer *F* möglichst vollkommen ausgepumpt worden, wurde die Gemeinschaft zwischen beiden durch Schlieſsung der Hähne *m*, *m'* unterbrochen. Die Strahlen aus der inneren und geschwärzten Fläche des Würfels *C* gingen zuerst durch das Vacuum *F*, dann durch die Steinsalzplatte bei *S*, durch die Experimentir-Röhre, und durch die zweite Platte bei *S'*, von welcher aus sie, verdichtet durch den vorderen konischen Reflector, auf die benach-

barte Fläche der Säule *P* fielen. Währenddefs fielen die Strahlen des heifsen Würfels *C'* auf die andere Fläche der Säule und die Lage der Galvanometernadel zeigte zugleich, welche der Wärmequellen überwog. Eine Bewegung des Schirms *H* rück- oder vorwärts mit der Hand reichte hin eine angenäherte Gleichheit herzustellen; allein, um die beiden Strahlungen vollkommen gleich zu machen und somit die Nadel genau auf Null zu bringen, war die vorhin erwähnte feine Bewegung des Schirms durchaus nothwendig. War nun die Röhre evacuirt und die Nadel auf 0° gebracht, so wurde das zu untersuchende Gas in die Röhre eingelassen, wobei es zunächst durch den Trocken-Apparat ging. Man läfst eine erforderliche Gasmenge hinein. Die Versuche mit Gasen und Dämpfen haben einen Vorzug vor denen mit flüssigen und starren Körpern, dadurch, dafs man die Dichtigkeit nach Belieben abändern kann. Hat man die erforderliche Gasmenge hineingelassen, so beobachtet man das Galvanometer und kann nun aus der Ablenkung die Absorption genau bestimmen. Bis zum 36. Grade sind die Grade meines Galvanometers alle von gleichem Werthe, d. h. dieselbe Wärmemenge, welche die Nadel von 1° bis 2° bewegt, bringt sie auch von 35° auf 36°. Jenseits dieser Gränze entsprechen die Grade gröfseren Wärmemengen. Das Instrument war nach der von Melloni empfohlenen Methode[1]) genau kalibrirt, so dafs der genaue Werth seiner höheren Ablenkungen sogleich mittelst einer Tafel erhalten wurde. Bis zum 36. Grad kann daher die einfache Ablenkung als Ausdruck der Absorption betrachtet werden; allein darüber hinaus, wird die einer Ablenkung entsprechende Absorption mittelst der Kalibrationstafel erhalten.

§. 5.

Die Luft des Laboratoriums, befreit von ihrer Feuchtigkeit und Kohlensäure, in die Röhre hineingelassen bis sie gefüllt war, bewirkte eine Ablenkung von etwa

1) *La thermochrôse etc. Naples* 1850, *p.* 59.

1°

Sauerstoff, bereitet aus chlorsaurem Kali und Manganhyperoxyd, gab eine Ablenkung von etwa

1°

Stickstoff, erhalten durch Zersetzung von salpetersaurem Kali, gab eine Ablenkung von etwa

1°

Wasserstoff, aus Zink und Schwefelsäure, gab eine von etwa

1°

Sauerstoff, erhalten durch Elektrolyse des Wassers, und durch eine Reihe von acht, mit starker Iodkaliumlösung gefüllten Kugeln geleitet, bewirkte eine Ablenkung von etwa

1°.

Beim letzten Versuch war der elektrolytische Sauerstoff von seinem Ozon befreit. Als das Iodkalium fortgelassen und der Sauerstoff mit seinem Ozon in die Röhre eingelassen wurde, war die Ablenkung

4°.

Die kleine Menge von Ozon, die den Sauerstoff in diesem Fall begleitet, stört also die Absorption des reinen Sauerstoffs[1]).

Ich habe diese Versuche vielmals mit verschiedenen Wärmequellen wiederholt. Bei Quellen von hoher Temperatur war der Unterschied zwischen Ozon und gewöhnlichem Sauerstoff sehr auffallend. Durch eine sorgfältige Zersetzung liefse sich wohl eine viel gröfsere Menge Ozon und demgemäfs ein gröfserer Effect auf die strahlende Wärme erhalten.

Bei Darstellung des elektrolytischen Sauerstoffs bediente ich mich zweier verschiedener Gefäfse. Zur Verminderung des Widerstandes des gesäuerten Wassers stellte ich in das eine Gefäfs ein Paar sehr grofser Platinplatten, zwischen welchen ich den Strom einer Grove'schen Batterie von

1) Man wird weiterhin sehen, dafs dieses Resultat mit der Voraussetzung harmonirt, das auf die beschriebene Weise erhaltene Ozon sey ein zusammengesetzter Körper.

10 Zellen übergehen liefs. Die an einer so grofsen Oberfläche sich entwickelnden Sauerstoffblasen waren ungemein klein, und als das so erzeugte Gas durch Iodkaliumlösung geleitet ward, färbte es kaum die Flüssigkeit; der charakteristische Geruch des Ozons fehlte auch fast ganz. In dem zweiten Gefäfse wurden kleinere Platten gebraucht. Die Sauerstoffblasen waren viel gröfser und kamen nicht in so innigen Contact mit dem Platin oder dem Wasser. Der so erhaltene Sauerstoff zeigte die charakteristischen Reactionen des Sauerstoffs, und mit ihm wurden die obigen Resultate erhalten.

Die gesammte Wärmemenge, welche bei diesen Versuchen durch die Röhre gesandt wurde, bewirkte eine Ablenkung von

71°,5.

Nimmt man die Wärmemenge, welche nöthig ist die Nadel von 0° auf 1° zu bringen, als Einheit, so beträgt die Anzahl der durch obige Ablenkung ausgedrückten Einheiten

308.

Folglich beläuft sich die Absorption auf ungefähr 0,33 Procent. Ich vermag für jetzt nicht mit Sicherheit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und atmosphärische Luft hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens zu ordnen, obwohl ich zu diesem Behufe an hundert Versuche angestellt habe. Die eigene Wirkung derselben ist so klein, dafs die geringste fremde Beimischung dem einen ein Uebergewicht über den anderen verleiht. Zur Darstellung der Gase habe ich verschiedene Methoden angewandt, welche in chemischen Lehrbüchern empfohlen werden, allein bisjetzt blofs um die zufälligen Fehler dieser Methoden zu entdecken. Gereiftere Erfahrung und die Hülfe meiner Freunde werden, hoffe ich, mich in den Stand setzen, dieses Problem nach und nach zu lösen. Eine Prüfung der gesammten Versuche läfst mich den Wasserstoff als dasjenige Gas betrachten, welches das schwächste Absorptionsvermögen ausübt.

Wir haben in diesen Fällen Minimal-Absorptionen von

Gasen. Es wird interessant seyn, die obigen Resultate zusammen zu stellen mit einigen der beim ölbildenden Gase erhaltenen, dem stärkst absorbirenden Gase, welches ich bisher untersucht habe. Ich wähle zu dem Ende einen am 21. November gemachten Versuch.

Die Nadel stand stetig auf 0°, in Folge der Gleichheit der Wirkungen auf die entgegengesetzten Seiten der Säule. Die Zulassung von ölbildendem Gase gab die bleibende Ablenkung

70°,3.

Nachdem das Gas vollständig entfernt und das Gleichgewicht wiederhergestellt worden, wurde eine polirte Metallplatte eingeschaltet zwischen eine Seite der Säule und die benachbarte Wärmequelle. Die gesammte Wärmemenge welche durch die evacuirte Röhre ging, erzeugte nun eine Ablenkung von

75°.

Die Ablenkung 70°,3 entspricht 290 Einheiten und die Ablenkung 75° entspricht 360 Einheiten, folglich waren mehr als sieben Neuntel oder ungefähr 81 Proc. von der gesammten Wärme durch das ölbildende Gas fortgenommen worden.

Die aufserordentliche Stärke, mit welcher die Nadel nach Einlassung von ölbildendem Gase in die Röhre abgelenkt wurde, war eine solche, wie erfolgen würde, wenn die Steinsalzplatten plötzlich mit einer opaken Schicht überzogen würden. Ich prüfte daher, ob eine solche Wirkung stattfände. Ich polirte eine dieser Platten sorgfältig und hielt sie dann eine beträchtliche Zeit gegen einen Strom des Gases; aber sie wurde dadurch nicht trübe. Ueberdiefs erschienen die Platten, welche täglich von der Röhre abgenommen wurden, bei dieser Abnahme gewöhnlich eben so klar wie dann, wann sie angelegt wurden.

Bei diesen Versuchen strömte das Gas von dem Behälter aus und war daselbst mit kaltem Wasser in Berührung gewesen. Um zu sehen, ob es die Steinsalzplatten beschlagen und dadurch den Effect hervorgebracht hätte,

füllte ich einen ähnlichen Behälter mit atmosphärischer Luft und liefs sie die Temperatur des Wassers annehmen; allein ihre Wirkung wurde dadurch nicht merklich vergröfsert.

Um das Gas einer Ocular-Untersuchung zu unterwerfen, construirte ich eine Glasröhre und verknüpfte sie mit der Luftpumpe, allein als ölbildendes Gas in dieselbe eingelassen wurde, war nicht die geringste Trübung wahrzunehmen. Um den letzten Gedanken an eine mögliche Einwirkung des Gases auf die Steinsalzplatten zu entfernen, wurde die anfangs erwähnte Zinnröhre in ihrer Mitte durchbohrt, und ein Hahn in dieselbe eingesetzt; die Wärmequelle wurde vor dem einen Ende der Röhre aufgestellt und die thermo-elektrische Säule in einigem Abstand vor dem andern. Die Steinsalzplatten waren ganz beseitigt, indem die Röhre an beiden Enden offen und mit Luft gefüllt war. Als man nun das ölbildende Gas ein Paar Sekunden lang einströmen liefs, flog die Nadel gegen die Hemmung, und sie blieb eine beträchtliche Zeit zwischen 80° und 90° stehen. Ein langsamer Luftstrom in die Röhre geleitet, entfernte allmählich das Gas und nun kehrte die Nadel genau auf Null zurück.

Das Gas in dem Behälter befand sich unter einem Wasserdruck von 12 Zoll; als nun der Hahn an dem Würfel schnell- auf und zugedreht wurde, war die Gasmenge, welche während dieser kurzen Zeit in die Röhre trat, hinreichend, die Nadel gegen die Hemmung zu treiben und zwischen 60° und 70° stillstehend zu halten. Nachdem das Gas abermals entfernt worden, wurde der Hahn so schnell wie möglich einmal halb umgedreht. Die Nadel machte erst einen Ausschlag von 60° und blieb dann bei 50° stehen.

Die Gasmenge, welche diesen letzten Effect hervorbrachte, erwies sich, als sie in eine graduirte Röhre eingelassen wurde, nicht ein Sechstel-Kubikzoll übersteigend.

Nun nahm man die Röhre fort und liefs beide Wärmequellen aus einigem Anstand auf die Thermosäule wirken. Als die Nadel auf Null stand, liefs man zwischen einer der Wärmequellen und der Säule ölbildendes Gas aus einem

gewöhnlichen Argand'schen Brenner ausströmen. Das Gas war unsichtbar: nichts war in der Luft wahrzunehmen, aber dennoch zeigte die Nadel die Gegenwart desselben an, indem sie einen Ausschlag von 41° machte. Bei den zuletzt beschriebenen vier Versuchen war die Wärmequelle ein bis 250° C. erhitzter Würfel von Oel, und der Compensations-Würfel war mit siedendem Wasser angefüllt.

Diejenigen, welche, wie ich, die durchsichtigen Gase für fast vollkommen diatherman gehalten haben, werden wahrscheinlich das Erstaunen begreifen, mit welchem ich diese Effecte kennen lernte. In der That konnte ich es erst allmählich für möglich halten, dafs ein Körper von solcher Constitution und solcher Durchsichtigkeit für das Licht wie das ölbildende Gas so ungemein opak für Wärmestrahlen jeglicher Art seyn werde. Um mich gegen Fehler zu schützen, habe ich mehre Hundert Versuche mit dieser einzigen Substanz gemacht. Ich glaube jedoch nicht, dafs ich durch umständliche Anführung derselben der Beweiskraft der bisher gegebenen Versuche, dafs der Vorgang eine wahrhafte Wärme-Absorption ist, etwas hinzufügen würde [1]).

§. 6.

Nachdem ich sonach im Allgemeinen das Absorptionsvermögen des ölbildenden Gases festgestellt, fragt sich: Welche Relation besteht zwischen der Dichtigkeit des Gases und der ausgelöschten Wärmemenge.

Zuerst suchte ich diese Frage in folgender Weise zu beantworten. Es wurde ein gewöhnliches Quecksilber-Manometer mit der Luftpumpe verbunden und darauf, nachdem die Experimentir-Röhre ausgepumpt und die Galvanometernadel auf Null gebracht worden, ölbildendes Gas ein-

1) Offenbar wäre bei diesem Gase die alte Art des Experimentirens anzuwenden. In der That haben mehre der von Melloni untersuchten starren Körper ein geringeres Absorptionsvermögen als dasselbe. Hätte es die Zeit erlaubt, so würde ich meine Resultate durch in gewöhnlicher Weise gemachte Versuche controlirt haben; ich beabsichtige dieſs bei einer künftigen Gelegenheit.

gelassen, bis die Quecksilbersäule einen Zoll herabgedrückt war. Die erfolgende Ablenkung wurde aufgezeichnet. Hierauf wurde Gas hineingelassen bis die Depression 2 Zoll betrug und solchergestalt die Absorption durch Gas von einem, zwei, drei Zoll und mehr Spannung bestimmt.

In der folgenden Tafel enthält die erste Columne die Spannung in Zollen, die zweite die Ablenkungen und die dritte die einer jeden Ablenkung entsprechende Absorption.

Tafel I. — Oelbildendes Gas.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
1 Zoll	56°,0	90
2	51 ,2	123
3	59 ,3	142
4	60 ,0	154
5	60 ,5	163
6	61 ,0	177
7	61 ,4	182
8	61 ,7	184
9	62 ,0	190
10	62 ,2	192
20	66 ,0	227.

Hier zeigt sich keine bestimmte Relation zwischen der Dichte des Gases und der Absorption durch dasselbe. Wir bemerken nur, dafs mit zunehmender Dichte das Verhältnifs zwischen je zwei einander folgenden Absorptionen sich immermehr der Einheit nähert. Eine *Versiebenfachung* der Dichtigkeit *verdoppelt* nur die Absorption, während Gas von 20 Zoll Spannung nur $2\frac{1}{2}$ Mal so viel absorbirt wie Gas von einem Zoll Spannung.

Es bieten sich jedoch die folgenden Beobachtungen dar. Klar ist, dafs ölbildendes Gas von einem Zoll Spannung, welches eine so starke Ablenkung wie 56° bewirkt, einen grofsen Antheil der von dem Gase absorbirbaren Strahlen

auslöschen mufs, und mithin kann man mit Grund erwarten, dafs die folgenden Portionen, indem sie auf eine immer geringere Wärme zu wirken haben, einen fortwährend kleinern Effect ausüben müssen. Gesetzt aber, die Menge des gerade eingeführten Gases sey so klein, dafs die Anzahl der durch dasselbe ausgelöschten Strahlen, eine verschwindende Gröfse sey im Vergleich zu der gesammten Zahl derer, die der Absorption fähig sind. In diesem Falle können wir gegründeter Weise erwarten, dafs eine doppelte, dreifache u. s. w. Gasmenge einen doppelten, dreifachen u. s. w. Effect hervorbringen, oder, im Allgemeinen ausgedrückt, die Absorption proportional der Dichtigkeit seyn werde.

Um diese Idee zu prüfen, wurde ein Theil des Apparats benutzt, der in der vorhin gegebenen Beschreibung absichtlich übergangen wurde. *OO* ist eine graduirte Glasröhre, deren Ende in eine Schale mit Wasser *B* taucht. Diese Röhre ist oben mittelst des Hahnes *r* verschliefsbar; *dd* ist eine Röhre, welche Stücke von Chlorcalcium enthält. Die Röhre *OO* wurde zuerst mit Wasser bis zum Hahn *r* gefüllt, dann dieſs Wasser durch ölbildendes Gas verdrängt, und darauf die Röhre *SS'* und der ganze Raum zwischen ihr und dem Hahn *r* ausgepumpt. Nun drehte man den Hahn sorgfältig um und liefs das Gas äufserst langsam in die Röhre *SS'* eintreten. Dadurch stieg das Wasser in *OO* und erreichte denjenigen Theilstrich, welcher ein Volum von $\frac{1}{50}$ Kubikzoll vorstellte. Man liefs successive Maafse dieser Capacität in die Röhre eintreten und bestimmte jedesmal die Absorption. In der folgenden Tafel enthält die erste Columne die in die Röhre eingelassene Gasmenge; die zweite die entsprechende Ablenkung, welche innerhalb der Gränzen der Tafel die Absorption ausdrückt; und die dritte die Absorption, berechnet in der Annahme, dafs diese Absorption proportional der Dichte sey.

Tafel II. Oelbildendes Gas.

Maafs-Einheit $\frac{1}{50}$ Kubikzoll.

Maafse Gas.	Absorption beobachtet.	berechnet.
1	2,2	2,2
2	4,5	4,4
3	6,6	6,6
4	8,8	8,8
5	11,0	11,0
6	12,0	13,2
7	14,8	15,4
8	16,8	17,6
9	19,8	19,8
10	22,0	22,0
11	24,0	24,2
12	25,4	26,4
13	29,0	28,6
14	30,2	29,8
15	33,5	33,0.

Diese Tafel zeigt die Richtigkeit der vorhandenen Vermuthung, und beweist, dafs für kleine Gasmengen die Absorption genau der Dichtigkeit proportional ist. Schätzen wir jetzt die Spannungen der Gasmengen, mit denen wir operirt haben. Die Länge unserer Experimentir-Röhre beträgt 48 Zoll und ihr Durchmesser 2,4 Zoll; ihr Volum also 218 Kubikzoll. Addiren wir dazu den Raum-Inhalt der Hähne und anderen Leitungen, welche zu der Röhre führen, so können wir annehmen, dafs jeder Funfzigstel-Kubikzoll des Gases sich in einem Raum von 220 Kubikzoll auszubreiten hatte. Die Spannung eines einfachen Maafses Gas, so ausgedehnt, würde also $= \frac{1}{11000}$ Atmosphäre seyn, — eine Spannung, welche die mit der Luftpumpe verbundene Quecksilbersäule um $\frac{1}{367}$ Zoll oder ungefähr $\frac{1}{13}$ Millimeter herabdrücken würde.

Allein das Absorptionsvermögen des ölbildenden Gases, so ungewöhnlich es den obigen Versuchen nach auch ist, wird

doch weit übertroffen von dem der Dämpfe einiger flüchtigen Flüssigkeiten. Eine Gasflasche wurde versehen mit einer Messingkappe, worin ein Schraubengang, mittelst dessen ein Hahn luftdicht an die Flasche geschraubt werden konnte. Nachdem Schwefeläther in letztere gebracht worden, wurde der Raum über der Flüssigkeit durch eine zweite Luftpumpe vollständig von Luft befreit. Dann wurde die Flasche mit verschlossenem Hahn mit der Experimentir-Röhre verknüpft, letztere ausgepumpt und die Nadel auf Null gebracht, endlich der Hahn gedreht, so dafs der Aetherdampf sich langsam in die Experimentir-Röhre verbreitete. Ein Gehülfe beobachtete das Manometer der Luftpumpe und wenn es einen Zoll gesunken war, schlofs man rasch den Hahn. Nachdem die durch die partielle Auslöschung der Wärmestrahlen bewirkte galvanometrische Ablenkung aufgezeichnet worden, wurde eine zweite, das Manometer um einen Zoll deprimirende Dampfmenge hineingelassen, und in dieser Weise die Absorptionen für fünf solcher Dampfmengen bestimmt. In der folgenden Tafel enthält die erste Columne die Spannungen in Zollen, die zweite die einer jeden entsprechenden Ablenkung, und die dritte die absorbirte Wärmemenge, ausgedrückt in den schon angegebenen Einheiten. Des Vergleiches halber habe ich in der vierten Columne die entsprechende Absorption des ölbildenden Gases daneben gestellt.

Tafel III. — Schwefeläther.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.	Oelbildendes Gas, entsprechende Absorption.
1 Zoll	64,8	214	90
2	70,0	282	123
3	72,0	315	142
4	73,0	330	154
5	73,0	330	163.

Für diese Spannungen ist also die Absorption der strahlenden Wärme durch Schwefelätherdampf mehr als dop-

pelt so grofs wie die Absorption durch ölbildendes Gas. Wir bemerken auch, dafs bei ersterem die successiven Absorptionen sich rascher der Gleichheit nähern. In der That war die von dem Dampf bewirkte Absorption bei 4 Zoll fast dieselbe wie die bei 5 Zoll.

Es sind jedoch ähnliche Betrachtungen, wie die beim ölbildenden Gase gemachten, auch beim Aether anwendbar. Gesetzt wir machten unsere Maafs-Einheit klein genug, so wird die Anzahl der zuerst zerstörten Strahlen verschwinden im Vergleich zur Gesammtzahl derselben, und eine Zeitlang wird wahrscheinlich das Gesetz gelten, dafs die Absorption direct der Dichte proportional ist. Um zu ermitteln, ob diefs der Fall sey, wurde der andere noch nicht beschriebene Theil des Apparats benutzt. *K* ist eine kleine Flasche mit einer Messingkappe, welche an den Hahn *C'* fest angeschraubt wird. Zwischen den Hähnen *C'* und *C*, welcher letzterer mit der Experimentir-Röhre verbunden ist, befindet sich die Kammer *M*, deren Capacität genau bestimmt war. Die Flasche *K* wurde theilweis mit Aether gefüllt und die Luft über demselben entfernt. Nachdem der Hahn *C'* geschlossen und *C* geöffnet worden, wurden die Röhre *SS'* und die Kammer *M* vollkommen ausgepumpt. Durch Schliefsung von *C* und Oeffnung von *C'* füllte sich die Kammer mit Aetherdampf, und wenn man darauf *C'* verschlofs und *C* öffnete, verbreitete sich diese Dampfmenge in die Experimentir-Röhre und ihre Absorption konnte bestimmt werden. Solcher Maafse wurden successive mehre in die Röhre gesandt und der von jedem bewirkte Effect aufgezeichnet. Es wurden auch Maafse von verschiedener Capacität angewandt, je wie es die zu untersuchenden Dämpfe erforderten. Bei der ersten Reihe der mit diesem Apparat gemachten Versuche unterliefs ich, die Luft aus dem Raum über der Flüssigkeit zu entfernen. Jedes Maafs, welches in die Röhre gesandt wurde, war also ein Gemisch von Dampf und Luft. Diefs verringerte den Effect des ersteren, allein das Gesetz der Proportionalität für kleine Mengen zeigte sich doch so entschieden,

dafs es mich veranlafst, die Beobachtungen mitzutheilen. Die erste Columne enthält, wie gewöhnlich, die Maafse Dampf, die zweite die beobachtete Absorption und die dritte die berechnete. Die galvanometrischen Ablenkungen sind fortgelassen und dafür ihre Aequivalente in der zweiten Columne gegeben. Auch sind bis zur 8. Beobachtung die Absorptionen nur die Werthe der Ablenkungen.

Tafel IV. Gemeng von Aetherdampf und Luft.

	Absorption	
Maafse.	beobachtet.	berechnet.
1	4,5	4,5
2	9,2	9,0
3	13,5	13,5
4	18,0	18,0
5	22,8	23,5
6	27,0	27,0
7	31,8	31,5
8	36,0	36,0
9	39,7	40,0
10	45,0	45,0
20	81,0	90,0
20	82,8	95,0
22	84,0	99,0
23	87,0	104,0
24	88,0	108,0
25	90,0	113,0
26	93,0	117,0
27	94,0	122,0
28	95,0	126,0
29	98,0	131,0
30	100,0	135,0.

Bis zum 10. Maafse finden wir Dichte und Absorption genau in gleichem Verhältnisse zunehmen. Während die erstere von 1 auf 10 steigt, wächst die letztere von 4,5 bis 45,0. Bei dem 20. Maafse ist jedoch eine Abweichung von dem Gesetze merkbar und diese Abweichung nimmt

zu von 20 bis 30. In der That haben 20 Maafse Einfluſs auf die absorbirbaren Strahlen; die vernichtete Menge wird so bedeutend, daſs jedes hinzukommende Maafs eine geringere Anzahl solcher Strahlen ergreift und folglich eine verringerte Absorption bewirkt.

Aetherdampf, ungemengt mit Luft, lieferte die in folgender Tafel enthaltenen Resultate. Da ich wünschte, die durch Dampf von sehr schwacher Spannung ausgeübte Absorption zu bestimmen, so verkleinerte ich die Capacität der Maafs-Einheit auf 0,01 Kubikzoll.

Tafel V. — Schwefeläther.

Maafs-Einheit	Absorption	
0,01 Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
1	5,0	4,6
2	10,3	9,2
4	19,2	18,4
5	24,5	23,0
6	29,5	27,0
7	34,5	32,2
8	38,0	36,8
9	44,0	41,4
10	46,2	46,2
11	50,0	50,6
12	52,8	55,2
13	55,0	59,8
14	57,2	64,4
15	59,4	69,0
16	62,5	73,6
17	65,5	77,2
18	68,0	83,0
19	70,0	87,4
20	72,0	92,0
21	73,0	96,7
22	73,0	101,2
23	73,0	105,8
24	77,0	110,4

Maafs-Einheit 0,01 Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
25	78,0	115,0
26	78,0	119,6
27	80,0	124,2
28	80,5	128,8
29	81.0	133,4
30	81,0	138,0.

Hier finden wir das Gesetz der Proportionalität zwischen Dichte und Absorption für die ersten elf Maafse stichhaltig, darüber hinaus nimmt aber die Abweichung vom Gesetz allmählig zu.

Ich habe einige Aetherproben untersucht, die noch kräftiger auf die Wärmestrahlen einwirkten. Ohne Zweifel würde das obige Gesetz für kleinere Maafse als 0,01 Kubikzoll noch strenger richtig seyn, und in einem passenden Locale wäre es auch leicht, ein Zehntel der von diesem Maafs bewirkten Absorption mit vollkommner Genauigkeit zu bestimmen, was einem Tausendstel eines Kubikzolles entsprechen würde. Allein beim Eintritt in die Röhre hatte der Dampf nur die der Temperatur des Laboratoriums entsprechende Spannung von 12 Zoll. Diese würde mit 2,5 multiplicirt werden müssen, um sie auf den Druck der Atmosphäre zu bringen. Folglich würde der Tausendstel-Kubikzoll, nach Verbreitung in einer Röhre, die eine Capacität von 220 Kubikzoll besitzt, eine Spannung von $\frac{1}{220} \times \frac{1}{2,5} \times \frac{1}{1000} = \frac{1}{500000}$ Atmosphäre haben. In einer Zeit, wo die mit den Lichtstrahlen verknüpften Untersuchungen durch Kirchhoff und Bunsen soweit über ihre frühere Gränzen hinausgetrieben sind, macht es mir ein besonderes Vergnügen, die Forschungen über die strahlende Wärme etwas näher in Niveau mit den Beobachtungen jener erleuchteten Männer bringen zu können.

Ich habe nun die mit dreizehn anderen Dämpfen erhaltenen Resultate darzulegen. Die Methode des Experimentirens war dabei immer die bei dem Aether angewandte,

nur, dafs die Gröfse der Maafseinheit abgeändert wurde, da bei manchen Substanzen kein merklicher Effect erhalten werden konnte mit einer so kleinen Volumeinheit, wie in den zuletzt angeführten Versuchen benutzt werde. Beim Schwefelkohlenstoff z. B. war es möglich die Maafseinheit 50 Mal gröfser zu nehmen, um die Messungen befriedigend zu machen.

Tafel VI. — Schwefelkohlenstoff.

Maafseinheiten	Absorption	
0,5 Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
1	2,2	2,2
2	4,9	4,4
3	6,5	6,6
4	8,8	8,8
5	10,7	11,0
6	12,5	13,0
7	13,1	15,4
8	14,5	17,6
9	15,0	19,0
10	15,6	22,0
11	16,2	24,2
12	16,8	26,4
13	17,5	28,6
14	18,2	30,8
15	19,0	33,0
16	20,0	35,2
17	20,0	37,4
18	20,2	39,6
19	21,0	41,8
20	21,0	44,0.

Bis zum 6. Maafs ist die Absorption proportional der Dichte; darüber hinaus nimmt der Effect jedes folgenden Maafses ab. Vergleicht man die Absorption, bewirkt durch eine Dampfmenge, welche die Quecksilbersäule der Luftpumpe um einen halben Zoll herabdrückt, mit dem Effect durch Dampf, der einen Zoll Spannung besitzt, so bemerkt man dieselbe Abweichung vom Gesetz der Proportionalität.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung	Absorption
$\frac{1}{4}$ Zoll	14,8
1 Zoll	18,8

Wäre das Proportionalitätsgesetz stichhaltig, so würde die einem Zoll Spannung entsprechende Absorption 29,6 seyn, statt 18,8.

Sowohl für gleiche Volume beim Maximum der Dampfdichte als auch für gleiche Spannungen, gemessen durch die Depression der Quecksilbersäule, zeigt der Schwefelkohlenstoff das schwächste Absorptionsvermögen unter allen bisher von mir untersuchten Dämpfen. Bei sehr kleinen Quantitäten absorbirt ein Maafs Schwefelätherdampf, im Maximo der Dichte, 100 Mal so viel strahlende Wärme als ein gleiches Volum Schwefelkohlendampf, bei seinem Maximum der Dichte. So weit meine Versuche bisher gehen, sind diefs die äufsersten Gränzen der Skale. Die Wirkung jedes anderen Dampfs ist geringer als die des Schwefeläthers, und gröfser als die des Schwefelkohlenstoffs.

Bei den Versuchen mit Schwefelkohlenstoff wurde wiederholt eine sehr sonderbare Erscheinung beobachtet. Nachdem nämlich die Absorption des Dampfs bestimmt worden, wurde die Röhre ausgepumpt, — so vollkommen wie möglich. Die zurückgebliebene Dampfmenge war aufserordentlich klein. Es wurde nun trockne Luft eingelassen, um die Röhre vollends zu reinigen. Nach den ersten Hüben der Pumpe wurde eine Erschütterung gefühlt und eine Art Explosion gehört, während dichte Wolken von blauem Rauch sogleich aus den Cylindern hervordrangen. Die Wirkung war auf die letzteren beschränkt und verpflanzte sich niemals in die Experimentir-Röhre.

Diese Erscheinung habe ich nur beim Schwefelkohlenstoff beobachtet. Sie läfst sich, glaube ich, auf folgende Weise erklären: Um das Ventil der Pumpe zu öffnen, mufs das Gas unter demselben eine gewisse Spannung besitzen, und die dazu nöthige Compression ist hinlänglich, die Verbindung der Bestandtheile des Schwefelkohlenstoffs mit dem

Sauerstoff der Luft zu veranlassen. Eine solche Verbindung findet sicher statt, denn der Geruch nach schwefliger Säure ist in dem Rauche unverkennbar.

Um diese Idee zu prüfen, versuchte ich den Effect der Compression in einem pneumatischen Feuerzeuge (*air-syringe*). Ein Bifschen Baumwolle, mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet, in dasselbe gebracht, blitzte hell auf, als die Luft comprimirt ward. Bläst man den Rauch mittelst einer Glasröhre heraus, so kann man den Versuch wohl 20 Mal mit derselben Flocke Baumwolle wiederholen.

Es ist nicht einmal nöthig die Baumwolle in den Apparat zu lassen. Wenn man sie hinein und heraus schüttet, so schnell wie es geschehen kann, so ist doch beim Comprimiren der Luft das Aufblitzen sichtbar. Reiner Sauerstoff giebt einen helleren Blitz als atmosphärische Luft. Diese Thatsachen stehen mit der obigen Erklärung in Einklang.

Tafel VII. — Amylen.

Maafse	Absorption	
Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
1	3,4	4,3
2	8,4	8,6
3	12,0	12,9
4	16,5	17,2
5	21,6	21,5
6	26,5	25,8
7	30,6	30,1
8	35,3	34,4
9	39,0	38,7
10	44,0	43,0.

Für diese Quantitäten ist die Absorption proportional der Dichte; allein für gröfsere Quantitäten findet die gewöhnliche Abweichung statt, wie folgende Beobachtungen zeigen.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	60°	157
1 Zoll	65°	216

Tafel VIII. — Aethyl-Iodid.

Maafse	Absorption	
Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
1	5,4	5,1
2	10,3	10,2
3	16,8	15,3
4	22,2	20,4
5	26,6	25,5
6	31,8	30,6
7	35,6	35,9
8	40,0	40,8
9	44,0	45,9
10	47,5	51,0

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	56°,3	94
1 Zoll	58,2	120

Tafel IX. — Methyl-Iodid.

Maafse	Absorption	
Einheit $\frac{1}{16}$ Kubikfufs.	beobachtet.	berechnet.
1	3,5	3,4
2	7,0	6,8
3	10,3	10,2
4	15,0	13,6
5	17,5	17,0
6	20,5	20,4
7	24,0	23,8
8	26,3	27,2
9	30,0	30,6
10	32,3	34,0

Mit dem Quecksilber-Manometer

Spannung.	Ablenkung.	
$\frac{1}{2}$ Zoll	48°,5	60
1 Zoll	56,5	96

Tafel X. — Amyl-Iodid.

Maafse Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
1	0,6	0,57
2	1,0	1,1
3	1,4	1,7
4	2,0	2,3
5	3,0	2,9
6	3,8	3,4
7	4,5	4,0
8	5,0	4,6
9	5,3	5,1
10	5,8	5,7

Die Ablenkungen sind hier sehr klein; allein die Substanz besitzt eine so schwache Flüchtigkeit, dafs die Spannung eines Maafses ihres Dampfes nach Verbreitung in der Experimentir-Röhre äufserst gering seyn mufs. Mit der untersuchten Probe war es nicht möglich eine Spannung zu erhalten, welche das Quecksilber im Manometer $\frac{1}{2}$ Zoll herabgedrückt hätte, und folglich wurden keine Beobachtungen dieser Art angestellt:

Tafel XI. — Amylchlorid.

Maafse Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
1	1,3	1,3
2	3,0	2,6
3	3,8	3,9
4	5,1	5,2
5	6,8	6,5
6	8,5	7,8
7	9,0	9,1
8	10,9	10,4
9	11,3	11,7
10	12,3	13,0.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	59,0	137
1 Zoll	nicht ausführbar.	

Tafel XII. — Benzol.

Maafse Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
1	4,5	4,5
2	9,5	9,0
3	14,0	13,5
4	18,5	18,0
5	22,5	22,5
6	27,5	27,0
7	31,6	31,5
8	35,5	36,0
9	39,0	40,5
10	44,0	45,0
11	47,0	49,5
12	49,0	54,0
13	51,0	58,5
14	54,0	63,0
15	56,0	67,5
16	59,0	72,0
17	63,0	76,5
18	67,0	81,0
19	69,0	85,5
20	72,0	90,0

Wir sehen hier, dafs bis zum 10. Maafs oder da herum das Gesetz der Proportionalität zwischen Dichte und Absorption erfüllt ist, und darüber hinaus die Abweichung von dem Gesetz allmählich zunimmt.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{7}$ Zoll	54°	78
1 Zoll	57	103

Tafel XIII. — Methyl-Alkohol.

Maafse Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
1	10,0	10,0
2	20,0	20,0
3	30,0	30,0

Maafse	Absorption	
Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
4	40,5	40,0
5	49,0	50,0
6	53,5	60,0
7	59,2	70,0
8	71,5	80,0
9	78,0	90,0
10	84,0	100,0.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	58°,5	133
1 Zoll	60 ,5	165.

Tafel XIV. — Ameisenäther.

Maafse	Absorption	
Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
1	8	7,5
2	16	15,0
3	22,5	22,5
4	30,0	30,0
5	35,2	37,5
6	39,5	45,0
7	45,0	52,5
8	48,0	60,0
9	50,2	67,5
10	53,5	75,0.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	58°,8	133
1 Zoll	62 ,5	193.

Tafel XV. — Aethyl-Propionat.

Maafse	Absorption	
Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
1	7,0	7,0
2	14,0	14,0
3	21,8	21,0

Maafse Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
4	28,8	28,0
5	34,4	35,0
6	38,8	42,0
7	41,0	49,0
8	42,5	56,0
9	44,8	63,0
10	46,5	70,0.

Mit dem Quecksilbermanometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	60°,5	168
1 Zoll	nicht ausführbar.	

Tafel XVI. — Chloroform.

Maafse Einheit $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
1	4,5	4,5
2	9,0	9,0
3	13,8	13,5
4	18,2	18,0
5	22,3	22,5
6	27,0	27,0
7	31,2	31,5
8	35,0	36,0
9	39,0	40,5
10	40,0	45,0

Spätere Beobachtungen lassen mich glauben, dafs die Absorption durch Chloroform eine etwas höhere als die in dieser Tafel gegebene ist.

Tafel XVII. — Alkohol.

Maafse Einheit $\frac{1}{4}$ Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
1	4,0	4,0
2	7,2	8,0
3	10,5	12,0
4	14,0	16,0

Maafse Einheit 0,5 Kubikzoll.	Absorption beobachtet.	berechnet.
5	19,0	20,0
6	23,0	24,0
7	28,5	28,0
8	32,0	32,0
9	37,5	36,0
10	41,5	40,0
11	45,8	44,0
12	48,0	48,0
13	50,4	52,0
14	53,5	56,0
15	55,8	60,0

Mit dem Queckeilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	60°	157
1 Zoll	nicht ausführbar.	

Hier beim Alkohol war ich genöthigt eine Maafseinheit von 0,5 Kubikzoll zu nehmen, um einen Effect zu erhalten, der dem von Benzol mit einer Maafseinheit von $\frac{1}{10}$ Kubikzoll hervorgebrachten ungefähr gleich kam. Und dennoch nahm, bei gleichen Spannungen von 0,5 Zoll, der Alkohol genau doppelt so viel Wärme fort wie das Benzol. Auch zwischen Alkohol und Schwefeläther findet eine ungeheure Verschiedenheit statt, wenn gleiche Maafse beim Maximum der Dichtigkeit verglichen werden; um aber Alkohol- und Aetherdämpfe auf gleiche Spannungen zu bringen, mufs man die Dichtigkeit der ersteren viele Male erhöhen. Daraus folgt also, dafs, wenn gleiche Spannungen dieser beiden Substanzen verglichen werden, der Unterschied zwischen ihnen bedeutend abnimmt. Aehnliche Bemerkungen gelten von vielen Substanzen, deren Verhalten in den vorstehenden Tafeln angeführt ist, z. B. vom Iodid und Chlorid des Amyls und vom Propionate des Aethyls. In der That ist es nicht unwahrscheinlich, dafs, bei gleichen Spannungen, der Dampf der letzteren Substanz im Zustande vollkomm-

ner Reinheit ein gröfseres Absorptionsvermögen besitzen würde als der Aether selbst.

Wie schon erwähnt, war die zu diesen Versuchen angewandte Röhre von Messing und innen polirt, und zwar deshalb, um die Wirkung der schwachen Gase und Dämpfe in klares Licht zu setzen. Einst wünschte ich auch die Wirkung des Chlors zu erfahren und brachte deshalb eine Quantität dieses Gases in die Experimentir-Röhre. Die Nadel wurde rasch und stark abgelenkt, wollte aber, beim Auspumpen [1]), nicht auf Null zurückkehren. Es wurde trockne Luft zehn Mal nach einander hineingelassen, allein die Nadel blieb hartnäckig auf 40° stehen. Die Ursache hiervon war leicht zu errathen: Das Chlor hatte das Metall angegriffen und dessen Reflexionsvermögen theilweise zerstört. Dadurch nahm die durch die Wandung der Röhre bewirkte Absorption eine Wärmemenge fort, die fähig war die obige Ablenkung hervorzubringen. Für die folgenden Versuche mufste das Innere der Röhre wieder aufpolirt werden.

Obwohl kein anderes Gas oder anderer Dampf, mit dem ich experimentirte, einen bleibenden Effect dieser Art hervorbrachte, so war es doch nöthig, völlig überzeugt zu seyn, dafs diese Fehlerquelle nicht an meinen Versuchen hafte. Zur Controle überzog ich daher die Messingröhre innen auf eine Länge von zwei Fufs sorgfältig mit Lampenrufs, und bestimmte nun mit ihr, bei einer gemeinschaftlichen Spannung von 0,3 Zoll, wiederum die Absorption aller der Dämpfe, welche ich zuvor untersucht hatte. Ich beabsichtigte nur eine allgemeine Bestätigung und erlangte die Befriedigung, dafs die wenigen Abweichungen, welche die Messungen zeigten, bei einer sorgfältigeren Untersuchung verschwinden oder sich erklären lassen würden.

Die folgende Tafel erklärt sich selbst. Die mit der geschwärzten und der blanken Röhre erhaltenen Resultate sind neben einander gestellt: die Spannung betrug bei der ersten 0,3 und bei der letzten 0,5 Zoll.

1) Hiebei stieg ein dichter dunkler Rauch aus den Pumpenstiefeln; Aehnliches fand beim Schwefelwasserstoff statt.

Tafel XVIII.

Dämpfe.	Absorption. Geschwärzte Röhre 0″,3 Spann.	Blanke Röhre 0″,5 Spann.	
Schwefelkohlenstoff	5,0	21	23
Methyl-Iodid	15,8	60	71
Benzol	17,5	78	79
Chloroform	17,5	89	79
Aethyl-Iodid	21,5	94	97
Holzgeist	26,5	123	120
Methyl-Alkohol	29,0	133	131
Amylchlorid	30,0	137	135
Amylen	31,8	157	143

Die Ordnung der Absorption erweist sich hier als gleich in beiden Röhren, und die absorbirte Menge ist in der blanken Röhre im Allgemeinen ungefähr $4\frac{1}{2}$ Mal so grofs wie in der geschwärzten. In der dritten Columne habe ich die Producte aus den Zahlen der ersten Columne, multiplicirt durch $4\frac{1}{2}$, aufgestellt. Diese Resultate heben vollständig den Verdacht, als könnten die in der blanken Röhre beobachteten Effecte herrühren von einer durch die Dämpfe bewirkten Aenderung des Reflexionsvermögens ihrer inneren Oberfläche.

In der geschwärzten Röhre machte sich die Ordnung der Absorption folgender Substanzen so:

Alkohol,
Schwefeläther,
Ameisenäther,
Aethyl-Propionat,

während sie in der blanken Röhre nachstehende war:

Ameisenäther,
Alkohol,
Aethyl-Propionat,
Schwefeläther.

Wie schon erwähnt, werden diese Unterschiede bei abermaliger Untersuchung wahrscheinlich verschwinden oder

sich erklären lassen. In der That würden sehr kleine Unterschiede in der Reinheit der angewandten Substanzen mehr als hinreichend seyn die beobachteten Absorptionsdifferenzen hervorzubringen [1]).

§. 7.

Wirkung der permanenten Gase auf strahlende Wärme.

Das Verhalten von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, atmosphärischer Luft und ölbildendem Gase ist bereits angegeben worden. Aufser diesen habe ich noch untersucht: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Salpetergas. Die Wirkung dieser Gase ist so schwach gegen die der Dämpfe, welche in dem letzten Abschnitt aufgeführt wurden, dafs ich bei Untersuchung der Beziehung zwischen Absorption und Dichte das Maafs *M* aufgab, und die Menge des hineingelassenen Gases durch die Depression des Quecksilber-Manometers bestimmte.

Tafel XIX. — Kohlenoxyd.

	Absorption	
Spannung.	beobachtet.	berechnet.
0,5 Zoll	2,5	2,5
1,0	5,6	5,0
1,5	8.0	7,5
2,0	10,0	10,0
2,5	12,0	12,5
3,0	15,0	15,0
3,5	17,5	17,5

Bis zur Spannung 3,5 Zoll ist also beim Kohlenoxyd die Absorption proportional der Dichte des Gases. Allein diese Proportionalität findet bei gröfseren Spannungen nicht mehr statt, wie aus folgender Tafel erhellt.

1) Zum Belege hiervon mag bemerkt seyn, dafs von zwei Proben Methyl-Alkohol, mit welcher mich zwei meiner chemischen Freunde versehen hatten, die eine eine Absorption von 84 und die andere eine von 203 gab. Die erstere war mit grofser Sorgfalt gereinigt worden, die letztere aber nicht rein. Beide passirten indefs unter den gemeinsamen Namen Methyl-Alkohol.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
5 Zoll	18°,0	18
10	32 ,5	32,5
15	41 ,0	45

Tafel XX. — Kohlensäure.

Spannung	Absorption	
Zoll.	beobachtet.	berechnet.
0,5	5,0	3,5
1,0	7,5	7,0
1,5	10,5	10,5
2,0	14,0	14,0
2,5	17,8	17,5
3,0	21,8	21,0
3,5	24,5	24,5

Hier haben wir noch das Proportionalitätsgesetz, bei gröfseren Spannungen aber nicht mehr:

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
5 Zoll	25°,0	25
10	36 ,0	36
15	42 ,5	48.

Tafel XXI. — Schwefelwasserstoff.

Spannung	Absorption	
Zoll.	beobachtet.	berechnet.
0,5	7,5	6
1,0	12,5	12
1,5	18,0	18
2,0	24,0	24
2,5	30,0	30
3,0	34,5	36
3,5	36,0	42
4,0	36,5	48
4,5	38,0	54
5,0	40,0	60

Das Proportionalitätsgesetz zeigt sich hier gültig bis zur Spannung von 2,5 Zoll; von da beginnt die Abweichung und

nimmt allmählich zu. Obgleich diese Messungen mit aller möglichen Sorgfalt gemacht wurden, so möchte ich sie doch gern wiederholen. Beim Auspumpen dieses Gases aus der Röhre drangen nämlich dichte Dämpfe aus den Stiefeln der Luftpumpe hervor, und ich bin bisjetzt nicht im Stande mit Sicherheit zu sagen, ob nicht eine Spur derselben in einem sehr verdünnten Zustande in der Röhre die Reinheit der Resultate beeinträchtigte.

Tafel XXII. — Salpetergas (Nitrous oxide).

Spannung	Absorption	
Zoll.	beobachtet.	berechnet.
0,5	14,5	14,5
1,0	23,5	29,0
1,5	30,0	43,5
2,0	35,5	58,0
2.5	41,0	71,5
3,0	45,0	87,0
3,5	47,7	101,5
4,0	49,0	116,0
4;5	51,5	130,5
5,0	54,0	145,0
10,0	70,0	290,0
15,0	82,0	435,0

Hier zeigt sich die Abweichung vom Proportionalitätsgesetz schon vom Anfang an.

Eingangs dieser Abhandlung versprach ich auf die Versuche des Dr. Franz zurückzukommen und ich will es jetzt thun. In einer drei Fufs langen und inwendig geschwärzten Röhre beobachtete er eine Absorption von 3,54 Proc. bei atmosphärischer Luft. Bei meinen Versuchen mit einer vier Fufs langen Röhre, die inwendig polirt war, was die von vielen der reflektirten Strahlen durchlaufene Strecke länger als vier Fufs macht, betrug die Absorption dagegen nur ein Zehntel dieser Gröfse. Bei den Versuchen des Dr. Franz erschien die Kohlensäure als ein schwächeres Absorbens als Sauerstoff. Bei meinen Versuchen war, für kleine Quanti-

täten, das Absorptionsvermögen der Kohlensäure fast 150mal so grofs wie das des Sauerstoffs, und für die atmosphärische Spannung würde es wahrscheinlich noch das Hundertfache des letzteren seyn.

Der Widerspruch zwischen Dr. Franz und mir läfst sich folgendermafsen erklären. Seine Wärmequelle war eine Argand'sche Lampe und die Enden seiner Experimentir-Röhre waren durch Glasplatten verschlossen. Nun hat Melloni gezeigt, dafs von den Strahlen einer Locatelli'schen Lampe volle 61 Proc. durch eine Glasplatte von 0,1 Zoll Dicke absorbirt werden. Folglich wurde aller Wahrscheinlichkeit nach von den Strahlen der Lampe des Dr. Franz reichlich ein Viertel verbraucht, um die beiden Glasplatten an seiner Experimentir - Röhre zu erwärmen. Diese Glasplatten wurden demnach secundäre Wärmequellen, welche gegen seine Thermosäule ausstrahlten. Bei Einlassung kalter Luft wurden die Platten abgekühlt, und die Wegnahme ihrer Wärme mufste einen Effect erzeugen, genau dem einer wahren Absorption gleich.

Wenn ich Luft von gewöhnlicher Temperatur mit einer ausstrahlenden Platte in Berührung kommen liefs, habe ich oft eine Ablenkung von 20 bis 30 Graden erhalten. Der Effect rührte von der Abkühlung der Platte her, und nicht von einer Absorption. Gewifs ist auch, dafs ich, wenn ich Wärme aus leuchtender Quelle angewandt hätte, die Absorption von 0,33 Proc. so sehr vermindert gefunden haben würde, dafs sie kaum merklich gewesen wäre.

§. 8.

Ich habe nun in Betreff des Effects unserer Atmosphäre auf solare und terrestrische Wärme einen Punkt von beträchtlichem Interesse kurz zu berühren. Am 20. November, bei Untersuchung der getrennten Effecte der Luft und des Wasserdampfs der Atmosphäre wurden folgende Resultate erhalten.

Luft, welche das System der Trocken-Röhren durchstrichen hatte, erzeugte eine Absorption von etwa

Luft, direkt aus dem Laboratorium genommen, die also ihren Wasserdampf enthielt, gab eine Absorption von

15.

Folglich bewirkte die an jenem Tage in der Atmosphäre enthaltene Menge Wasserdampf eine 15 Mal so grofse Absorption als die Atmosphäre selbst. Ich beabsichtige diese Versuche künftig zu wiederholen und weiter auszudehnen; allein schon jetzt lassen sich Folgerungen von grofser Wichtigkeit aus ihnen ableiten.

Es ist ungemein wahrscheinlich, dafs die von Hr. Pouillet nachgewiesene Absorption der Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre hauptsächlich von dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf herrührt. Der grofse Temperatur-Unterschied im Sonnenschein am Mittag und am Abend rührt, glaube ich, hauptsächlich her von der verhältnifsmäfsig dünnen Schicht von Wasserdämpfen, welche dicht an der Erde liegt. Am Mittag ist die von den Sonnenstrahlen zu durchbrechende Dicke derselben sehr gering, am Abend dagegen in der Regel verhältnifsmäfsig ungeheuer grofs.

Die intensive Hitze der Sonnenstrahlen auf hohen Bergen rührt, glaube ich, nicht davon her, dafs sie nur eine geringe Dicke der Atmosphäre zu durchdringen haben, sondern von der Abwesenheit des Wasserdampfs in grofsen Höhen. Dadurch werden die dunklen Wärmestrahlen nicht ergriffen.

Allein dieser Wasserdampf der eine so zerstörende Wirkung auf die dunklen Strahlen ausübt, ist so gut wie durchsichtig für Lichtstrahlen. Die Verschiedenheit in der Wirkung der von der Sonne auf die Erde herabkommenden und der von der Erde in den Himmelraum ausgestrahlten Wärme wird also bedeutend durch den Wasserdampf der Atmosphäre vergröfsert.

De Saussure und Fourier, Hr. Pouillet und Hr. Hopkins nehmen an, dafs diese Affangung der terrestrischen Strahlen den wichtigsten Einfluſs auf die Klimate ausübe. Allein wenn, wie es obige Versuche andeuten, der Haupteinfluſs von dem Wasserdampf ausgeübt wird, so mufs

jede Veränderung dieses Bestandtheils der Atmosphäre eine Veränderung im Klima hervorbringen.

Aehnliche Bemerkungen gelten, obwohl in geringerem Grade, von der in der Atmosphäre verbreiteten Kohlensäure, während eine fast unwahrnehmbare Beimischung von einem der Kohlenwasserstoffdämpfe ungeheuren Effecte auf die terrestrischen Strahlen und somit auf die Klimate ausüben würde.

Es ist also, um die Erde eine verschiedene Wärmemenge bewahren zu lassen, nicht nothwendig, Veränderugen in der Dichte und Höhe der Atmosphäre anzunehmen: eine geringe Veränderung in den veränderlichen Bestandtheilen derselben würde dazu ausreichen und vielleicht genügend seyn, die klimatischen Veränderungen zu erklären, welche durch die Untersuchungen von Geologen aufgedeckt wurden.

Die oben beigebrachten Messungen machen nur einen Theil der wirklich angestellten aus; allein sie erfüllen den Zweck des gegenwärtigen Abschnitts der Untersuchung. Sie weisen unter den farblosen Gasen und Dämpfen, rücksichtlich ihrer Wirkung auf strahlende Wärme, ungeheure Unterschiede nach, und stellen auch das Gesetz fest, dafs die Absorption bei jedem Dampfe, wenn seine Menge hinlänglich klein, genau der Dichte proportional ist.

Allein die wichtigste Seite dieser Resultate ist, meiner Meinung nach, die, dafs diese Versuche, aufser das wir die Dichtigkeit der untersuchten Substanzen ändern können, uns reinere Fälle von molecularer Action liefern, als wir bisher durch Versuche zu erreichen vermochten. Sowohl bei starren als bei flüssigen Kürpern kommt die Cohäsion der Theilchen mit im Spiel; sie controliren und beschränken einander wechselseitig. Eine gewisse Wirkung kommt zu der ihnen für sich angehörigen hinzu und verwickelt unsere Begriffe. Allein in den oben beschriebenen Fällen sind die Molecüle vollkommen frei, und wir fixiren auf sie individuell die Effecte, welche die Versuche zeigen. So wird der Blick mehr denn je auf diejenigen besonde-

ren physikalischen Qualitäten geheftet, durch welche ein Wärmestrahl von einem Molecüle aufgefangen und von einem anderen durchgelassen wird. Ich werde späterhin auf diesen Gegenstand zurück kommen.

§. 9.

Wärmestrahlung durch Gase.

Wie bekannt hängt die Lichtmenge, welche eine Flamme aussendet, hauptsächlich von dem Glühen starrer Substanzen ab. Die Helligkeit eines angezündeten Strahls von gewöhnlichem Leuchtgase z. B. rührt vorzüglich von den in der Flamme ausgeschiedenen starren Kohlentheilchen her.

Melloni hat eine Parallele gezogen zwischen dieser Wirkung und der von strahlender Wärme. Er fand die Strahlung seiner Alkohol-Lampe bedeutend vergrößert, wenn er einen Platindraht in der Flamme aufhing. Er fand auch, dafs der von einer Argand'schen Lampe aufsteigende heifse Luftstrom, wenn darin ein Drahtbündel angebracht ward, eine reichliche Strahlung gab, während nach Fortnahme dieses Bündels sich keine Spur von Wärme mittelst seines Apparats entdecken liefs [1]).

Diefs sind die einzigen Versuche, welche bisher über diesen Gegenstand veröffentlicht wurden, und ich habe nun über diejenigen zu berichten, die ich im Zusammenhang mit der gegenwärtigen Untersuchung anstellte. Die Säule, versehen mit ihren konischen Reflectoren, wurde auf ein Stativ gebracht, und davor ein Schirm von polirtem Zinn. Hinter dem Schirm wurde eine Alkohollampe aufgestellt, so dafs ihre Flamme ganz von demselben verdeckt war. Die über den Schirm aufsteigende Gassäule strahlte ihre Wärme gegen die Thermosäule und erzeugte eine bedeutende Ablenkung. Dasselbe erfolgte, wenn die Alkohollampe durch eine Kerze oder einen Strahl von Leuchtgas ersetzt ward.

Bei diesen Versuchen wirkten die erhitzten Verbrennungsproducte auf die Säule; allein es liefs sich auch die

1) *La thermochrôse p.* 94.

Strahlung aus blofser Luft nachweisen, wenn man einen heifsen Eisenspatel oder eine heifse Metallkugel hinter dem Schirm anbrachte; es wurde solchergestalt eine Ablenkung erhalten, die wenn der Spatel rothglühte, mehr als 60° betrug. Diese Wirkung rührte nur von der Ausstrahlung der Luft her; eine Strahlung von dem Spatel auf die Säule war nicht möglich, und keine Portion der erhitzten Luft näherte sich der Säule so, dafs sie dieser durch Contact hätte Wärme zuführen können. Diese Effecte sind so leicht hervorzubringen, dafs ich nicht begreife, weshalb ein so geschickter Experimentator wie Melloni sie nicht erhalten hat.

Zunächst wollte ich nun sehen, ob die Gase in ihrem Ausstrahlungsvermögen verschieden seyen, und zu dem Ende construirte ich folgende Vorrichtung. Die Thermosäule, versehen mit ihren konischen Reflectoren, stand hinter einem Doppelschirm von blankem Zinn und an der anderen Seite dieses ein Argand'scher Brenner, bestehend aus zwei concentrischen Ringen, die zum Entweichen des Gases Löcher hatten. Eine Röhre führte zu einem Behälter, der das zu untersuchende Gas enthielt. Ueber dem Argand'schen Brenner befand sich eine Kupferkugel, die natürlich die Luft durch Contact erhitzte. So war ein aufsteigender Strom hergerichtet, welcher, wie in dem zuvor beschriebenen Versuch, auf die Säule wirkte. Es ward nöthig befunden, diese Strahlung der erhitzten Luft zu neutralisiren und zu dem Ende liefs ich einen grofsen Leslie'schen Würfel, gefüllt mit Wasser von etwas höherer Temperatur als die Luft, auf die entgegengesetzte Seite der Säule wirken.

Nachdem hierdurch die Nadel auf Null gebracht worden, wurde der Hahn des Gasbehälters aufgedreht; das Gas strich durch den Brenner, kam mit der Kugel in Berührung und stieg nun in einem erhitzten Strom vor der Säule in die Höhe. Das Galvanometer wurde beobachtet und die Ablenkung ihrer Nadel aufgezeichnet. Es ist wohl unnöthig zu bemerken, dafs die Kugel durch den Schirm

ganz verdeckt war für die Thermosäule, und dafs, selbst wenn diefs nicht der Fall war, das angewandte Neutralisationsverfahren dennoch die reine Wirkung des Gases gab.

Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tafel gegeben; die Ziffern neben den Namen der Gase bezeichnen die Grade der durch die Strahlung der Gase bewirkten Ablenkung der Galvanometernadel

Luft	0°
Sauerstoff	0°
Stickstoff	0°
Wasserstoff	0°
Kohlenoxyd	12°
Kohlensäure	18°
Salpetergas	29°
Oelbildendes Gas	53°

Die Ausstrahlung der Luft, dessen mufs man sich erinnern, war durch den grofsen Leslie'schen Würfel neutralisirt, und folglich bezeichnet die 0° bei ihr blofs, dafs die Forttreibung von Luft aus dem Behälter durch den Argand'schen Brenner den Effect nicht vergröfserte. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, in ähnlicher Weise an der heifsen Kugel vorbeigeleitet, waren gleichfalls wirkungslos. Die übrigen Gase aber zeigten nicht nur eine hervortretende, sondern auch eine ungleiche Wirkung. Ihre Strahlungsvermögen befolgten genau die Ordnung ihrer Absorptionsvermögen, denn die von ihnen durch Absorption bei 5 Zoll Spannung hervorgebrachten Ablenkungen waren nachstehende:

Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff	kleiner Bruchtheil eines Grades
Kohlenoxyd	18°
Kohlensäure	25°
Salpetergas	44°
Oelbildendes Gas	61°.

Es wäre leicht, diesen Versuchen eine elegantere Form zu geben und zu gröfserer Genauigkeit zu gelangen, allein mein Zweck war nur, die allgemeine Ordnung der Ausstrahlungsvermögen dieser Gase festzustellen.

Ein interessanter Weg, sowohl Ausstrahlung als Absorption nachzuweisen, ist folgender: Wenn man die polirte Seite eines Leslie'schen Würfels gegen die Thermosäule wendet, ist der erzeugte Effect unbedeutend; allein er wird sehr verstärkt, wenn man diese polirte Seite mit einem Firnifs überzieht. Statt der Firnifsschicht kann man eine Luftschicht anwenden. Es wurde ein solcher Würfel, welcher siedendes Wasser enthielt, mit seiner polirten Seite gegen die Säule gewendet, und sein Effect auf das Galvanometer in gewöhnlicher Weise neutralisirt. Als die Nadel auf 0° stand, wurde eine Schicht ölbildendes Gas aus einem schmalen Schlitz an der Metallfläche vorbeigeleitet. Die erhöhte Strahlung bewirkte eine Ablenkung von 45°. Nach Fortnahme des Gases, kehrte die Nadel auf 0° zurück.

Die Absorption durch eine Luftschicht läfst sich zeigen, wenn man den Würfel mit kaltem Wasser füllt, doch nicht mit so kaltem, dafs die Wasserdämpfe der Atmosphäre darauf niedergeschlagen werden. Eine vergoldete Kupferkugel, erkaltet in einer Kältemischung, wurde vor der Säule aufgestellt und ihr Effect dadurch neutralisirt, dafs man der entgegengesetzten Seite der Säule einen Becher mit etwas eiskaltem Wasser vorhielt. Dann wurde eine Schicht von ölbildendem Gas über die Kugel geleitet, allein die erfolgende Ablenkung bewies, dafs die Absorption, statt gröfser zu seyn, kleiner als zuvor war. Die Kugel hatte sich nämlich mit einer Eiskruste überzogen, welche eins der besten Absorptionsmittel für strahlende Wärme ist. Das ölbildende Gas, wärmer als das Eis, neutralisirte die Absorption desselben. Wenn indefs die Temperatur der Kugel nur wenige Grade niedriger als die der Atmosphäre, und die Oberfläche derselben ganz trocken war, so wirkte die Gasschicht wie eine Firnifsschicht und verstärkte die Absorption.

Ein merkwürdiger Effect, welcher anfangs zur Verwicklung der Versuche beitrug, mag hier erläutert werden. Man denke sich die Experimentir-Röhre ausgepumpt und die Nadel auf 0° befindlich. Man denke sich ferner eine geringe Menge von Alkohol- oder anderem Dampf hineingelassen; sie nimmt einen Theil der Wärme von der einen Quelle fort, und die gegenüberstehende Wärmequelle überwiegt daher. Sey die erfolgende Ablenkung 45°. Wenn nun trockne Luft bis zur Füllung der Röhre eingelassen wird, so wird ihr Effect natürlich zu schwach seyn, um die Absorption zu verstärken und die Ablenkung gröfser zu machen. Allein in Wirklichkeit wurde Folgendes beobachtet. Beim ersten Eintritt der Luft nahm die Ablenkung der Nadel ab, statt zu; sie fiel auf 26°, wie wenn ein Theil der anfangs fortgenommenen Wärme wiederersetzt wäre. Bei 26° blieb jedoch die Nadel stehen; sie wendete sich, bewegte sich rasch aufwärts und nahm etwas über 45° eine feste Stellung ein. Nun werde die Röhre wieder evacuirt. Die Fortnahme des Gemenges von Luft und Dampf hätte natürlich das Gleichgewicht, von dem wir ausgingen, wiederherstellen sollen; allein es wurde Folgendes beobachtet. Beim anfangenden Auspumpen bewegte sich die Nadel von 45° bis 54°, dann hielt sie ein, wandte sich und sank hurtig auf 0°, wo sie andauernd stehen blieb.

Nach vielen Versuchen, diese Anomalie zu erklären, verfuhr ich so: Eine Thermokette wurde an die äufsere Oberfläche der Experimentir-Röhre gelöthet und ihre Enden mit einem Galvanometer verbunden. Bei Einlassung der Luft erfolgte eine Ablenkung, welche zeigte, dafs die Luft beim Eintritt in das Vacuum sich erwärmte. Beim Auspumpen wich die Nadel wiederum ab, und zeigte, dafs das Innere der Röhre erkältet war. Diefs sind freilich bekannte Effecte, allein ich wollte doch ihrer vollkommen versichert seyn. Späterhin durchbohrte ich die Röhre und schraubte luftdicht Thermometer ein. Beim Füllen der Röhre stiegen die Thermometer, beim Auspumpen sanken sie; der Unterschied

zwischen dem Maximum und Minimum belief sich bei der Luft auf 5° F.

Die Erklärung der obigen sonderbaren Erscheinungen ist demnach folgende. Das Absorptionsvermögen des angegebenen Dampfs ist sehr grofs und das Ausstrahlungsvermögen ebenfalls. Die durch die Luft bei ihrem Eintreten erzeugte Wärme theilt sich dem Dampfe mit, der dadurch temporär eine Quelle strahlender Wärme wird, und die durch seine Gegenwart zuerst hervor gebrachte Ablenkung vermindert. Das Umgekehrte findet statt, wenn die Röhre ausgepumpt wird; der Dampf wird abgekühlt, seine grofse Absorptionswirkung auf die Wärme, die von der anliegenden Seite der Säule ausstrahlt, kommt mehr im Spiel und der ursprüngliche Effect wird verstärkt. In beiden Fällen ist jedoch die Wirkung des Dampfs eine vorübergehende; der Dampf verliert bald die ihm mitgetheilte Wärme, und eben so gewinnt er auch bald die verlorene Wärme. Die Vorgänge nehmen dann ihren normalen Verlauf.

§. 10.

Ueber den physischen Zusammenhang von Strahlung, Absorption und Leitung.

In dem vorstehenden Versuche haben wir es mit *freien* Atomen, einfachen sowohl als zusammengesetzten, zu thun gehabt, und es fand sich, dafs in allen Fällen, Absorption stattfand. Nach der dynamischen Wärmetheorie will diefs sagen: kein Atom vermag im vibrirenden Aether zu existiren, ohne nicht einen Theil von dessen Bewegung anzunehmen. Wir können, wenn wir wollen, den Atomen eine gewisse Rauheit beizulegen, vermöge welcher der Aether sie *fassen* und mit sich fortführen kann. Allein es ist gleichgültig, welche Qualität es sey, die ein Atom befähigt, Bewegung von dem erschütterten Aether anzunehmen, da es dieselbe Qualität seyn mufs, welche dasselbe auch in Stand setzt, dem ruhenden Aether Bewegung einzuprägen, wenn es in letzteren eingetaucht und erschüttert wird. Es ist nur nö-

thig, den Fall eines in Wasser eingetauchten Körpers zu betrachten, um zu sehen, dafs diefs der Fall seyn mufs. Es ist hier eine Polarität so rigid als die des Magnetismus: Aus dem Daseyn der Absorption können wir nach theoretischen Gründen unfehlbar auf eine Capacität für Strahlung schliefsen; aus dem Daseyn der Strahlung können wir mit gleicher Sicherheit auf eine Capacität für Absorption folgern; und jede von ihnen, mufs als ein Maafs der anderen betrachtet werden.

Dieses einfach auf die mechanischen Relationen zwischen dem Aether und den von ihm umschlossenen Atomen gegründete Räsonnement wird durch die Versuche vollkommen bestätigt, indem sie gezeigt haben, dafs unter den Gasen in Betreff ihres Absorptionsvermögens grofse und genau eben solche Unterschiede bestehen als rücksichtlich ihres Strahlungsvermögens. Allein, welche specifische Eigenschaft ist es, die ein Molecül zu einem starken Absorbens macht, während ein anderes dem Durchgang der Wärme kaum irgend ein Hindernifs darbietet? Ich glaube die Versuche werfen einiges Licht auf diese Frage. Betrachten wir die vorhin angeführten Resulte, so finden wir, dafs die *elementaren* Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und das *Gemenge* atmosphärische Luft, Absorptions- und Ausstrahlungsvermögen in einem unvergleichlich geringerem Grade besitzen als die zusammengesetzten. Verknüpt man die Atomtheorie mit der Conception eines Aethers, so scheint diefs Resultat genau das zu seyn, was man erwarten mufste. Denkt man sich, mit Dalton, einen elementaren Körper als eine einfache Kugel, und nimmt an, eine solche Kugel werde in ruhendem Aether in Bewegung gesetzt oder ohne Bewegung in bewegten Aether gebracht, so mufs die Mittheilung der Bewegung durch das Atom im ersten Fall, und die Abnahme derselben von dem Atom im zweiten Fall unermefslich geringer seyn als im Fall eine Anzahl solcher Atome gruppirt sind und ein System ausmachen. So geschieht es, dafs Wasserstoff und Stickstoff, wenn sie zusammengemengt sind, einen kleinen Effect geben, dagegen

einen ungeheuer grofsen, wenn sie *chemisch verbunden* sind. Sauerstoff und Wasserstoff, im elektrolytischen Verhältnifs mit einander gemengt, üben kaum eine merkliche Wirkung aus, äufsern dagegen eine sehr kräftige, wenn sie zu Wasserdampf chemisch verbunden sind. So auch Sauerstoff und Stickstoff; gemengt, wie in unserer Atmosphäre, absorbiren und strahlen sie schwach; verbunden aber zur Bildung von oscillirenden Systemen, wie in Salpetergas, sind ihre Kräfte ungeheuer verstärkt. Reine atmosphärische Luft von 5 Zoll Spannung übt wahrscheinlich keine gröfsere Absorption als die einem Fünftel Grad entsprechende aus, während Salpetergas von derselben Spannung eine Absorption entsprechend 51 solcher Grade hervorbringt. Folglich ist bei dieser Spannung die Absorption durch Salpetergas ungefähr 250 Mal gröfser als die durch Luft. Keine Thatsache in der Chemie thut, meiner Meinung nach, so überzeugend dar, dafs die Luft ein *Gemenge* und keine Verbindung ist, als die eben angeführte. In ähnlicher Weise ist die Absorption durch Kohlenoxyd von dieser Spannung beinahe das 100fache von der durch Sauerstoff allein; die durch Kohlensäure das 100 bis 150fache von der durch Sauerstoff, und die durch ölbildendes Gas von dieser Spannung das 1000fache von der durch Wasserstoff, seinem Bestandtheil. Selbst diese zuletzt erwähnte ungeheure Wirkung wird weit übertroffen durch die der Dämpfe mehrer flüchtiger Flüssigkeiten, in welchen die Gruppirung der Atome, wie man weifs, den höchsten Grad von Complication erreicht.

Ich habe mich bisher auf die Betrachtung beschränkt, dafs die zusammengesetzten Molecüle querweise (*broadsides*) durch den Aether gehen, die einfachen Atome, mit welchen wir operirten, aber nicht; dafs in Folge dieser Verschiedenheit der Aether zu Wellen (*billows*) anschwellen mufs, wenn die ersteren sich bewegen, während er blofs in Furchen (*ripples*) erzittert, wenn die letzteren bewegt sind; dafs auch zur Auffangung der Bewegung, unter sonst gleichen Umständen, die ersteren weit wirksamer seyn müssen.

Allein es bleibt noch eine andere wichtige Betrachtung übrig. Alle Gase und Dämpfe, deren Verhalten wir untersucht haben, sind durchgänglich für Licht, d. h. die Wellen des sichtbaren Spectrums gehen ohne merkliche Absorption hindurch. Daraus ist klar, dafs das Absorptionsvermögen abhängt von der Periodicität der Undulationen, welche sie treffen. In diesem Punkt schliefst sich die gegenwärtige Untersuchung an die Versuche von Niepce, die Vermuthungen von Ångström, die Beobachtungen von Foucault und an die wundervollen Untersuchungen von Kirchhoff und Bunsen, welche das Gebiet unserer Forschungen so unermefslich erweitert haben. Durch Kirchhoff ist bündig erwiesen worden, dafs jedes Atom in speciellem Grade diejenigen Wellen absorbirt, welche synchron mit seinen eigenen Schwingungsperioden sind. Nun mufs die Verknüpfung der einfachen Atome zu Gruppen, aufser dafs die breiten Seiten dem Aether dargeboten werden, im Allgemeinen auch ihre Bewegung durch den Aether langsamer machen. Eine Bleikugel, an einen Faden aufgehängt und im Wasser zum Oscilliren gebracht, wird rascher schwingen als zwei oder mehrere Kugeln, welche zu einem System verknüpft sind. In ähnlicher Weise wird ein Molecül, welches durch Combination zweier oder mehrer Atome gebildet ist, im Allgemeinen langsamer im Aether schwingen als jedes seiner Atome einzeln genommen. Die Tendenz hievon ist, die Perioden dieser zusammengesetzten Molecüle in Isochronismus mit den langsamen Undulationen der dunklen Wärme, und sie zu befähigen, solche Strahlen, wie bei unseren Versuchen gebraucht worden sind, wirksamer zu absorbiren.

Beide Umstände, der physische Charakter des Molecüles selbst und die Schwingungsperiode desselben, müssen in Erwägung gezogen werden. Sey es mir erlaubt, hier kurz die Gründe anzugeben, die mich schliefsen lassen, dafs die Uebereinstimmung in der Periode allein nicht hinreichend ist, eine kräftige Absorption zu bewirken; dafs daneben die Molecüle so construirt seyn müssen, dafs sie

Angriffspunkte für den Aether darbieten. Die Berührungswärme wird vom Steinsalz mit ungemeiner Leichtigkeit angenommen, allein einmal erhitzt, erfordert eine Platte von dieser Substanz eine sehr lange Zeit zum Erkalten. Dieſs überraschte mich, als ich es zuerst wahrnahm, allein es erklärt sich durch die wichtigen Versuche des Hrn. Balfour Stewart, welche bewiesen haben, daſs das Ausstrahlungsvermögen des Steinsalzes aufserordentlich schwach ist. Periodicität kann hier keinen Einfluſs haben, denn der Aether vermag Impulse aller Perioden anzunehmen und durchzulassen, und die Thatsache, daſs Steinsalz zu seiner Erkaltung mehr Zeit verlangt als Alaun, beweist einfach, daſs die Molecüle des ersteren mit verhältniſsmäſsig kleinerem Widerstand durch den Aether gleiten und somit sich eine längere Zeit hindurch zu bewegen fortfahren; während die des letzteren, dem Aether breite Seiten darbietend, ihm schnell die Bewegung mittheilen, welche wir Wärme nennen. Dieses Vermögen der Steinsalzmolecüle, durch ruhenden Aether zu gleiten, muſs natürlich den bewegten Aether befähigen, um dieselben herum zu gleiten, und so kann, glaube ich, keine Coïncidenz der Periode einen solchen Körper zu einem kräftigen Absorbens machen.

Manche Chemiker werden, glaube ich, geneigt seyn, die Idee von einem Atom zu verwerfen, und bloſs an der von aequivalenten Mengen festhalten. Sie betrachten den Act der Verbindung als eine Art von Eindringen der einen Substanz in die andere. Allein dieſs ist eine bloſse Versteckung des Fundamental-Phänomens. Der Werth der Atomentheorie besteht darin, daſs sie die physische Erklärung von dem Gesetz der Aequivalente liefert. Angenommen die eine, folgt die andere, und nimmt man den Act der chemischen Verbindung, wie ihn Dalton sich dachte, so sehen wir, daſs er harmonisch stimmt mit dem davon ganz unabhängigen Begriff eines Aethers, und daſs er uns in Stand setzt, die Phänomene der Strahlung und Absorption auf die einfachsten mechanischen Grundsätze zurückzuführen.

Aehnliche Betrachtungen wie die obigen lassen sich, glaube ich, erfolgreich auf die Phänomene der Leitung anwenden. Ich habe schon ein Instrument beschrieben, welches ich beim Untersuchen der Leitung der Wärme durch Würfel von Holz und anderen Substanzen gebraucht habe. Als ich mit diesem Instrument beschäftigt war, hatte ich mir auch Würfel von verschiedenen Krystallen gemacht, und mit demselben ihr Leitungsvermögen bestimmt. Mit einer einzigen Ausnahme fand ich, dafs die Leitungsfähigkeit mit der Diathermansie zunahm. Die Ausnahme bildete ein Würfel von sehr reinem Bergkrystall, welcher ein wenig besser als mein Steinsalzwürfel leitete. Der letztere besafs indefs ein sehr hohes Leitvermögen. Wirklich standen bei meinen Versuchen Steinsalz, Kalkspath, Glas, Gyps und Alaun, rücksichtlich ihrer Leitungsfähigkeit, genau in der Ordnung, wie rücksichtlich der Diathermansie bei den Versuchen von Melloni. Ich habe schon Betrachtungen hinzugefügt, welche zeigen, dafs die Molecüle des Steinsalzes mit Leichtigkeit durch den Aether gleiten; allein der Fall von Bewegung, welche die Molecüle dabei besitzen, mufs den gegenseitigen Zusammenstofs derselben erleichtern. Ihre Bewegung, statt auf den zwischen ihnen befindlichen Aether verwendet und dadurch dem äufseren Aether mitgetheilt zu werden, wird frei von Theilchen zu Theilchen übertragen, oder, anders gesagt, wird frei geleitet. Beim Alaun andererseits kann der Aether bis zu einem gewissen Grad als Puffer wirken, welcher sich dem Zusammenstofs der Theilchen widersetzt. Wenn sich beim Alaun ein Molecül dem andern nähert, so bewirkt es eine Anschwellung des dazwischen befindlichen Fluidums und diese wird sogleich nach aufsen verpflanzt und geht als Leitung verloren. Diese seitliche Verschwendung hindert die Bewegung irgend tief in den Alaun einzudringen, und somit wird die Substanz das, was wir einen schlechten Leiter nennen. Ein geringes Nachdenken wird zeigen, dafs genau die Qualität, welche einen Körper zu einem guten Ausstrahler macht, ihn zu einem schlechten Leiter macht. Man

wird auch sehen, dafs es ganz unzulässig ist gute Leitung von *guter innerer Strahlung* abzuleiten. Sowohl nach aufsen, wie nach innen ist der schlechte Leiter ein guter Strahler; seine Güte als Strahler und seine Schlechtigkeit als Leiter beruhen auf der einfachen Eigenschaft, welche ihn befähigt, die Bewegung, welche er selbst besitzt, schnell auf den Aether zu übertragen.

Betrachtungen wie diese können nicht umhin, den Blick auf manche verwandte Gegenstände zu richten, namentlich auf die Frage über elektrische Leitung; allein ich habe die Speculationen für jetzt schon weit genug getrieben. Ich mufs es dem Urtheile competenter Richter überlassen, zu entscheiden, ob sie blofse Phantasien sind oder reine Anwendungen von bereits als sicher anerkannten Grundsätzen[1]).

1) Bei den obigen Betrachtungen über Leitung habe ich mich auf die von zwei zusammengesetzten Körpern gelieferte Erläuterung beschränkt; allein auch die elementaren Atome sind unter sich verschieden rücksichtlich ihres Vermögens, Bewegung vom Aether zu empfangen, und Bewegung ihm mitzutheilen. Ich könnte z. B. anführen, dafs die Atome des Platins mehr Widerstand bei der Bewegung durch den Aether erleiden als die Atome des Silbers. In der That, frage ich, würde ein Platindraht, durch den ein starker Elektricitätsstrom geht, wohl ein so dichtes weifses Licht aussenden, wenn er ein so guter Leiter wäre wie Silber?

II. *Ueber Fluorescenz der Wärme.*

Diese Mittheilung betrifft eine alte Thatsache, die Melloni längst entdeckt hat. Meine Absicht ist nur darauf aufmerksam zu machen, dafs meines Wissens noch Niemand der Analogie erwähnt hat, die zwischen Licht und Wärme *auch in Hinsicht auf Fluorescenz* besteht.

Wir wissen, dafs die Strahlen der Sonne durch klares Eis hindurch gehen, *ohne* das Eis zu schmelzen; auch wissen wir, dafs, wenn dieselben Strahlen auf einen undurchsichtigen, dunkel gefärbten Körper, z. B. auf einen Baumstamm, fallen und von diesem auf den nahe liegenden Schnee reflectirt werden, diese Stelle des Schnees *schmilzt*. Ich glaube dafs diese Erscheinung eine Fluorescenz der Wärmestrahlen genannt werden kann, da diese vom Baumstamme nun ausgehenden Wärmestrahlen offenbar eine andere Wellenlänge oder eine andere Wärmefarbe haben müssen als die Strahlen, welche diese Fluorescenz in der Oberfläche der Rinde des Baumes erregten.

Fürst zu Salm-Horstmar.

III. *Ueber die Reibung der Flüssigkeiten; von Oskar Emil Meyer aus Varel a. d. Jahde.*

Vorliegende Abhandlung enthält die praktischen Resultate einer theils experimentellen, theils theoretischen physikalischen Untersuchung, mit welcher ich mich seit mehreren Jahren zu Königsberg in Pr. unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Professor Neumann, beschäftigt habe. Der mathematische Theil dieser Untersuchung, auf den sich die Berechnung der hier mitgetheilten Versuche stützt, wird gleichzeitig mit diesem experimentellen im 59. Bande des Journals für reine und angewandte Mathematik publicirt.

Wie ich bereits dort erwähnt habe, unternahm ich diese Versuche, als die philosophische Facultät der Königsberger Universität für das Jahr 1857 den Studirenden als Preisfrage die Aufgabe stellte, aus der Beobachtung der abnehmenden Schwingungen eines in einer Flüssigkeit um seine Axe oscillirenden Cylinders die Reibung dieser Flüssigkeit zu bestimmen. Die Möglichkeit, aus dieser Beobachtung die Reibung der Flüssigkeit abzuleiten beruht darauf, dafs durch die Oscillationen des Cylinders auch die ihm anhaftende dünne Flüssigkeitsschicht mit in Bewegung gesetzt wird, und dafs wiederum diese die nächstbenachbarte und mittelbar alle folgenden mit sich fortzieht. Dieses Fortziehen der Flüssigkeitsschichten, der einen durch die andre, nennt man die Reibung. Es ist demnach eine Folge der Reibung der Flüssigkeit, wenn durch diese Uebertragung eines Theiles der Geschwindigkeit des Cylinders an die auf einander folgenden Flüssigkeitsschichten die Amplituden desselben eine fortdauernde Abnahme erfahren. Die Beobachtung dieser Abnahme der Amplituden giebt daher ein Mittel zur Bestimmung der Reibung der Flüssigkeit.

Diese Verringerung der Amplituden ist um so bedeutender, je gröfser das Drehungsmoment derjenigen Kräfte

in Bezug auf die Axe des Cylinders ist, welche von den reibenden Flüssigkeitsschichten auf den Cylinder als Verzögerungen seiner Bewegung ausgeübt werden. Andrerseits ist die Abnahme der Amplituden um so geringer, je gröfser das Trägheitsmoment des Cylinders ist. Um nun eine möglichste Schärfe der Beobachtung zu erreichen, hat man über jene beiden Gröfsen so zu verfügen, dafs eines Theils die Abnahme der Amplituden stark genug ist, um mit Sicherheit gemessen werden zu können; dafs aber andern Theils die Bewegung des Cylinders lange genug andauert, dafs eine längere Reihe auf einander folgender Schwingungen beobachtet werden kann. Man erreicht beides bequem dadurch, dafs man dem Cylinder eine geringe Höhe giebt, also, mit andern Worten, statt desselben eine *Scheibe* anwendet. Eine solche hat den Vortheil, dafs bei einem mäfsigen Momente der Trägheit den Reibungskräften ein günstiger Angriff geboten wird.

So bestand die von der Facultät gestellte Aufgabe darin, eine Art von Versuchen zu wiederholen, fortzuführen und durch theoretische Betrachtungen zu erklären, welche zuerst von Coulomb [1]) ausgeführt wurden. Coulomb liefs eine an einem verticalen Draht in ihrem Mittelpunkte horizontal aufgehängte Kreisscheibe in einer Flüssigkeit um den Draht als Axe schwingen, so dafs also diese sich um ihren Mittelpunkt drehte, ohne eine absolute Ortsveränderung zu erleiden. Coulomb beobachtete die Zeit einer Schwingung und bestimmte das Verhältnifs, in welchem zwei auf einander folgende Amplituden stehen. Er fand dieses Verhältnifs durch die ganze Reihe der Schwingungen constant; er fand also, dafs die auf einander folgenden Amplituden der Scheibe die Glieder einer geometrischen Reihe bilden. Er beobachtete ferner, dafs die mit Scheiben verschiedener Gröfse bestimmten Werthe des logarithmischen Decrements dieser geometrischen Reihe in dem Verhältnisse der vierten Potenzen der Radien der Scheiben stehen.

1) *Mémoires de l'institut national.* Bd. 3, S. 246

Später hat Moritz [1]) Beobachtungen derselben Art angestellt, ohne indefs diefs letztere interessante Gesetz einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Auch genügen seine Resultate, da er weder das Trägheitsmoment des Apparates, noch das Torsionsmoment des Drahts angiebt, nicht zur Berechnung der Reibung in absolutem Maafse.

Nach derselben Methode habe ich die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche angestellt und aus denselben, wie aus Coulomb's Beobachtungen, nach der in meiner oben erwähnten theoretischen Arbeit entwickelten Rechnung die Constanten der Reibung abgeleitet. Ich reichte bereits am Ende des Jahres 1857 einen grofsen Theil dieser Beobachtungen mit den Grundzügen der Theorie der Königsberger Facultät ein und wurde am 18. Januar 1858 von derselben mit dem doppelten Preise belohnt. Doch unterblieb die Publication bis jetzt, weil sich mir im Fortgange der Beobachtungen ein doppelter Zweifel aufgedrungen hatte.

Zunächst fand ich, dafs die anfangs von mir angewandte Gaufs'sche Methode zur Bestimmung des Trägheitsmoments eines Apparats, so werthvoll sie für Apparate von grofser Trägheit, wie die von Gaufs benutzten Magnete, ist, auf Apparate geringer Trägheit nicht angewandt werden darf. Nach dieser Methode wird bekanntlich das Trägheitsmoment des Apparats bestimmt durch dasjenige von Gewichten, welche man in gemessenen Entfernungen von der Drehungsaxe zu beiden Seiten derselben am Apparate aufgehängt hat. Diese Methode der Bestimmung führt in allen den Fällen zu aufserordentlich sicheren Resultaten, in denen die scheinbare Vermehrung, die das Trägheitsmoment durch die von den Gewichten in Bewegung gesetzte Luft erfährt, gegen das Trägheitsmoment selbst als verschwindend klein vernachlässigt werden darf. Sie veranlafst indefs sehr erhebliche Fehler bei Apparaten geringer Trägheit, wie z. B. bei dem von mir angewandten. Es dürfte daher wohl anzunehmen seyn, dafs gar manche der nach dieser Methode ohne

1) Diese Annalen Bd. 70, S. 74.

Prüfung ausgeführten Bestimmungen von Trägheitsmomenten mit nicht unbeträchtlichen Fehlern behaftet sind.

Dieſs führte mich auf die Vermuthung, daſs die Reibung der Luft nicht so gering seyn möchte, wie man in der Regel zu glauben geneigt ist. In der That überzeugte ich mich durch directe Versuche, daſs die Reibung der Luft von der des Wassers bei weitem nicht so verschieden ist, wie diese von der des Oeles.

Die Feststelllung dieser beiden unerwarteten Resultate hat mich so lange Zeit in Anspruch genommen, daſs die Publication von Arbeiten, die auf denselben Gegenstand gerichtet waren, vor der meinigen erfolgte, obwohl dieselben später begonnen wurden.

Ehe ich die von mir ausgeführten Beobachtungen angebe, habe ich die anderen Methoden zu erwähnen, welche bis jetzt zur Messung derselben Molekularkräfte benutzt worden sind.

Eine Modification der Coulomb'schen Methode haben Helmholtz und v. Piotrowski[1]) angewandt. Ihre Resultate wurden in einer Doppel-Abhandlung am 12. April 1860 der Wiener Akademie vorgelegt. Die von ihnen gemachte Aenderung der Methode bestand darin, daſs sie die von Coulomb benutzte Scheibe durch eine Hohlkugel ersetzten, in deren Innerem sich die untersuchte Flüssigkeit befand. Diese Methode hat vor der Coulomb'schen den Vorzug, daſs die theoretische Berechnung des Versuchs strenger als bei jener durchführbar ist, dagegen die Nachtheile, daſs eine Controle der Rechnung durch die Beobachtung, wie der Beobachtungen durch einander kaum ausführbar ist, und daſs die numerische Berechnung der Constanten aus den beobachteten Zahlen nicht wenig umständlich ist. Eine Vergleichung der von v. Piotrowski erhaltenen Resultate mit den meinigen findet sich am Schlusse dieser Abhandlung.

Die zweite Methode zur Bestimmung der Reibung einer Flüssigkeit beruht auf der Beobachtung der Geschwindig-

1) Sitzungsberichte der k. k. Akademie. April 1860.

keit, mit welcher dieselbe durch ein enges cylindrisches Rohr von bedeutender Länge aus einem Gefäfse ausströmt. Die Formel, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Reibung der Flüssigkeit ausdrückt, ist unter dem Namen des Poiseuille'schen Gesetztes bekannt. Dieses Gesetz wiesen unabhängig von einander Poiseuille[1]) und G. Hagen[2]) auf dem Wege der Beobachtung nach. Seitdem ist dasselbe mehrfach aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet worden. Unter diesen Herleitungen zeichnet sich die von Neumann gegebene und durch H. Jacobson veröffentlichte[3]) theils durch Einfachheit, theils durch Vollständigkeit so vortheilhaft aus, dafs ich alle übrigen, die ich in meiner theoretischen Abhandlung aufgezählt habe, hier nicht noch einmal zu erwähnen brauche. In einer dieser Untersuchungen, der von Hagenbach[4]), wird der gewöhnlichen Form jenes Gesetzes noch eine Correction hinzugefügt. Dieselbe beruht, um statt der dort gebrauchten technischen die physikalische Ausdruckweise anzuwenden, auf einer Berechnung des Verlustes an lebendiger Kraft, welcher beim Eintritte der Flüssigkeit in das enge Rohr stattfindet, aus einer recht plausibelen Hypothese.

Diese Methode, die Reibung einer Flüssigkeit aus der Geschwindigkeit ihrer Strömung durch enge cylindrische Röhren zu bestimmen, empfiehlt sich in hohem Grade sowohl durch die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung eines Versuchs, als auch durch die Einfachheit der mathematischen Analyse des Vorgangs. Indefs ist dieser letztere Vorzug nur illusorisch, da bei diesem Versuche mancherlei Nebenumstände auftreten, die wir mathematisch bestimmen zu können noch weit entfernt sind. Ich brauche

1) *Mémoires de savants étrangers, t. IX,* 1846. *Annales de chimie et de physique; 3. sér. VII u. XXI;* diese Annalen Bd. 58.

2) Abhandlungen der Berliner Akademie 1854. Diese Annalen Bd. 46.

3) Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv für Anatomie und Physiologie 1860; und Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Königsberg 1860.

4) In einer Abhandlung im 109. Bande dieser Annalen (1860), welche bereits im 99. Bd. (1856) von Wiedemann angekündigt wurde.

hier nur an den von Hagen beobachteten Einfluſs der capillaren Oberfläche des Strahles zu erinnern, sowie an die bemerkenswerthen Aenderungen des Drucks, die, wie H. Jacobson gefunden hat, beim Eintritte der Flüssigkeit in das Rohr stattfinden. Es ist ferner noch keineswegs aufgeklärt, weshalb das Poiseuille'sche Gesetz nur dann gilt, wenn die Dimensionen des Strömungsrohrs gewisse Gränzwerthe nicht überschreiten. Man kann daher zweifeln, ob bei den bis jetzt angestellten Beobachtungen wirklich die Bedingungen erfüllt waren, unter denen die mathematische Theorie möglichst streng richtig ist. Man muſs sich demnach vollständig zufrieden gestellt fühlen, wenn diejenigen Zahlenwerthe der Reibung, die aus der Beobachtung der Strömung in Röhren abgeleitet sind, nicht mehr als um den zwölften Theil[1]) ihres ganzen Werths von denjenigen abweichen, die aus Coulombs und meinen Versuchen berechnet sind.

Ein weiteres Eingehen in die Literatur des Gegenstandes erscheint überflüssig, da Hagenbach's bereits erwähnte Abhandlung eine sorgfältige Zusammenstellung der auf denselben bezüglichen Experimental-Untersuchungen enthält. Hinsichtlich der theoretischen Literatur begnüge ich mich, auf meine theoretische Abhandlung in Crelle's, jetzt Borchardt's Journal zu verweisen.

Hier bleibt mir nur noch übrig, Hrn. Prof. Neumann nochmals meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine überaus freundliche Unterstützung mit mathematischen, wie mit experimentellen Hülfsmitteln.

I.

Einiges zur Theorie der Coulomb'schen Methode.

§. 1.

Die Analyse des Vorganges bei dem nach der Coulomb'schen Methode ausgeführten Versuchen, die ich in

1) In Jacobson's neuester Publication in dem Bericht der Königsberger Naturforscher-Versammlung findet sich ein hierauf bezüglicher Druckfehler neben einem solchen in der Schreibung meines Namens. Es muſs dort auf der 4. Seite statt $\frac{1}{2}$ gelesen werden $\frac{1}{11}$.

meiner theoretischen Abhandlung im mathematischen Gewande durchgeführt habe, läfst sich auch ohne Benutzung des mächtigen Hülfsmittels, das die Anwendung der Mathematik gewährt, erläutern. Ich werde versuchen, hier durch concrete Vorstellungen eine Anschauung von den Operationen zu geben, die ich dort in Zahl und Zeichen ausgeführt habe.

Bewegt sich eine horizontale kreisrunde Scheibe in der angegebenen Weise in einer Flüssigkeit, dreht sie sich also in derselben um ihren Mittelpunkt, ohne eine absolute Ortsveränderung zu erfahren: so wird diese Drehung auf die Flüssigkeit, falls diese, wenn auch nur in geringem Grade an der Scheibe haftet, zunächst den unmittelbaren Einfluſs haben, daſs die an der oberen und unteren Fläche der Scheibe liegenden dünnen Flüssigkeitsschichten dieser Bewegung folgen. Ob diese Bewegung der adhärirenden Schichten dieselbe oder eine geringere Gröſse hat, als die der Scheibe, hängt von der Adhäsion zwischen der Flüssigkeit und dem Stoffe der Scheibe ab. Adhärirt die Flüssigkeit vollkommen an der Scheibe, benetzt sie also dieselbe so sehr, daſs diese auch, wenn sie aus der Flüssigkeit herausgehoben wird, noch von einer dünnen Schicht derselben bedeckt bleibt, so scheint es erlaubt anzunehmen, — und das bestätigen Versuche mit Scheiben aus verschiedenem Stoffe — daſs die nächsten Flüssigkeitsschichten auch während der Bewegung so fest an der Scheibe haften, daſs sie dieselbe Geschwindigkeit, wie diese selbst besitzen.

Indeſs möge die Scheibe so stark benetzt werden, oder möge die Reibung, die sie von der unmittelbar benachbarten Flüssigkeit erfährt, so gering seyn, daſs diese Flüssigkeitsschicht nicht die volle Geschwindigkeit annimmt: so wird sie doch jedenfalls den unmittelbar benachbarten Schichten der Flüssigkeit eine der ihrigen gleich gerichtete Bewegung ertheilen. Diese ersten Schichten werden an die ihnen folgenden einen Theil ihrer so erhaltenen Geschwindigkeit übertragen, diese zweiten an die folgenden, und so fort wird jede Flüssigkeitsschicht von der der Scheibe nächst

näheren Schicht Geschwindigkeit erhalten und einen Theil an die nächst folgende abgeben. Diese Uebertragung der Geschwindigkeit wird sich bis an die Gränze der Flüssigkeit, wenn diese nahe genug ist, erstrecken; und wenn diese sehr weit entfernt ist, bis zu einer Flüssigkeitsschicht, die der Scheibe so fern ist, dafs die Differenz der erhaltenen und abgegebenen Geschwindigkeit, keine merkliche Bewegung mehr hervorruft.

Es wird also durch die drehende Bewegung der horizontalen Scheibe die Flüssigkeit in einen solchen Zustand versetzt werden, dafs alle über und unter der Scheibe befindlichen horizontalen Schichten derselben gegen einander eine Drehung erfahren haben. Im Innern einer horizontalen Schicht aber haben die Theilchen ihre relative Lage gegen einander beibehalten. Eine Ausnahme findet nur bei den Theilchen statt, welche nahezu über oder unter dem äufseren Rande der Scheibe liegen, deren Bewegung ich weiter unten untersuchen werde. Abgesehen von diesen befindet sich die über und unter der Scheibe liegende Flüssigkeit in jedem Momente der Bewegung in einem Zustande, der dem eines an seinen beiden Enden eingespannten Drahtes vollkommen analog ist, wenn sein mittlerer Querschnitt durch eine äufsere Kraft aus seiner Ruhelage gedreht wird. Der Unterschied zwischen dem Zustande des Drahtes und dem der gleichsam tardirten Flüssigkeit besteht nur darin, dafs die Querschnitte des Drahtes nach dem Aufhören der äufseren tardirenden Kraft in ihre alte Gleichgewichtslage zurückkehren, dafs dagegen die Schichten der Flüssigkeit nach dem Aufhören der Drehung der Scheibe sich ein neues dem alten ähnliches Gleichgewicht suchen.

Nicht so einfach verhält es sich mit der Bewegung der Theilchen der Flüssigkeit, welche nahezu über oder unter dem Rande der Scheibe liegen. Diese verlieren zugleich Geschwindigkeit durch die Reibung an den noch weiter von der Drehungsaxe ertfernten Flüssigkeitsschichten. Indefs sieht man ein, dafs auch hier in ähnlicher Weise von jeder Schicht zur nächstfolgenden ein Theil ihrer Geschwindigkeit übertragen

wird, so dafs bei diesen entfernteren Theilchen der Flüssigkeit ebenfalls die Geschwindigkeit mit wachsender Entfernung des Theilchens von der Scheibe abnimmt und in einiger Entfernung ganz verschwindet.

Dafs die Sache sich in der That so verhält, kann man leicht durch einen directen Versuch einsehen. Bringt man die horizontale Scheibe des Coulomb'schen Apparats möglichst nahe unter die Oberfläche einer Flüssigkeit, auf der leichte Körperchen schwimmen, und versetzt sie durch Drehung des Drahts, an welchem sie hängt, in seinem oberen Befestigungspunkt in Schwingungen, so bemerkt man, dafs alle die Körperchen, die über der Fläche der Scheibe schwimmen, den regelmäfsigen Schwingungen der Scheibe folgen, ohne aber eine relative Verschiebung gegen einander zu erfahren. Sie betheiligen sich an der oscillirenden Bewegung, wie wenn sie durch die Oberfläche des Wassers zu einer festen Scheibe vereinigt wären. Dagegen bleiben alle Körperchen, deren Entfernung von der Drehungsaxe gröfser ist als der Radius der Scheibe, in vollkommner Ruhe. Zwischen diesen ruhenden und den in der Mitte gleichmäfsig oscillirenden Körperchen zeigt sich über dem Rande der Scheibe eine schmale Zone, auf der die schwimmenden Körperchen sehr verschiedene Bewegung haben. Auf der geringen Breite dieser Zone — bei Wasser betrug dieselbe bei meinen Versuchen nur etwa 3 bis 4 Linien — nimmt die Winkelgeschwindigkeit sehr rasch mit wachsender Entfernung von der Mitte von dem in der centralen Zone stattfindenden Werthe bis auf Null ab.

Am regelmäfsigsten zeigt sich diefs Verhalten, wenn man auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine kreisrunde Papierschnitzelchen von der Gröfse eines starken Nadelknopfs schwimmen läfst. Dieselben haben vor andern kleinen Körperchen den Vorzug, dafs die Beugung, die um sie herum die Oberfläche erleidet, nach allen Seiten dieselbe ist, so dafs aus den an der Oberfläche sich äufsernden Capillaritätskräften keine Störung der regelmäfsigen Bewegung entstehen kann. Ordnet man solche Papierschnitzel in einer

geraden Linie oder legt sie so auf die Oberfläche der Flüssigkeit, dafs sie die Ecken regelmäfsiger Figuren bilden, so werden, auch wenn das Centrum derselben nicht in die Drehungsaxe des Apparats fällt, die gebildeten Configurationen nicht durch die Oscillation in unregelmäfsige verwandelt, aufser wenn sie über dem Rande der Scheibe liegen. In diesem Falle wird die Regelmäfsigkeit sofort zerstört.

Indem man die Bewegung der auf der Oberfläche schwimmenden Körper mit der der Scheibe vergleicht, bemerkt man zunächst, dafs eine Oscillation der Körperchen immer später beginnt, als die der Scheibe. Diefs ist eine nothwendige Folge der obigen Erörterungen. Denn es bedarf eines Theils einer gewissen Zeit, die von der Scheibe abgegebene Geschwindigkeit bis an die Oberfläche zu übertragen; andern Theils ist eine längere Zeit vonnöthen, dafs die von der Scheibe seit Beginn einer Oscillation abgegebene Geschwindigkeit die noch von der vorhergehenden der Flüssigkeit anhaftende entgegengesetzt gerichtete Bewegung zerstöre.

Man bemerkt ferner bei dieser Vergleichung der Geschwindigkeiten der Oberfläche der Flüssigkeiten und der Scheibe, dafs die erstere bei weitem geringer ist als die letztere, und dafs sie um so geringer ist, je weiter die Scheibe von der Oberfläche entfernt ist. Mit dem Wachsen dieser Entfernung der Scheibe von der Oberfläche nimmt das Verhältnifs der Geschwindigkeit der Oberfläche zu der der Scheibe sehr rasch ab, so rasch, dafs z. B. bei Wasser kaum noch eine Bewegung der Oberfläche wahrgenommen wird, wenn eine Scheibe von etwa 5 Zoll Durchmesser nur einen halben Zoll tief unter derselben Amplituden von etwa 90° beschreibt.

Diese Erfahrung, sowie die Bemerkung, dafs die Zone, in der auf der Oberfläche die Winkelgeschwindigkeit variirt, so sehr schmal ist, beweisen, dafs durch die Reibung des Wassers Geschwindigkeit nur auf eine geringe Strecke übertragen wird, und, da sich die Bewegung um so weiter ausdehnen mufs, je stärker die Reibung der einzelnen Schich-

ten an einander ist, dafs das Wasser eine geringe Reibung besitzt. Aehnlich verhalten sich mit wenigen Ausnahmen die übrigen Flüssigkeiten.

Wegen dieser Eigenschaft ist es gestattet, in der Rechnung statt des beschriebenen wirklich existirenden Verhaltens einen Zustand zu substituiren, der sehr wenig von dem wahren verschieden ist. Die beabsichtigte Annäherung setzt nur voraus, dafs die Scheibe so dünn sey, dafs sie für's erste als unendlich dünn angesehen werden könne, dafs ihr Radius dagegen eine beträchtliche Gröfse besitze. Unter dieser doppelten Voraussetzung darf man annehmen, dafs in jeder horizontalen Schicht der Flüssigkeit die Bewegung so beschaffen sey, dafs alle diejenigen in ihr liegenden Theilchen, deren Entfernung von der Drehungsaxe kleiner ist als der Radius der Scheibe, dieselbe, nur von dem Abstande der Schicht von der Scheibe abhängende, Winkelgeschwindigkeit besitzen, während alle in gröfserer Entfernung befindlichen Theilchen in Ruhe bleiben. Es wird damit statt der in Wirklichkeit stattfindenden raschen Abnahme der Winkelgeschwindigkeit an den Stellen der Horizontalschicht, welche über dem äufseren Rande der Scheibe liegen, eine vollständige Discontinuität vorausgesetzt; oder es wird diejenige Reibung, welche der vertical über oder unter der Scheibe liegende Theil einer horizontalen Flüssigkeitsschicht an seinem äufseren Rande von der weiter von der Drehungsaxe entfernten Flüssigkeit derselben Schicht erfährt, vernachlässigt gegen diejenige Reibung, welche derselbe centrale Kreistheil der Schicht von der unmittelbar unter und über ihm liegenden Flüssigkeit erleidet. Diese Vernachlässigung ist um so eher erlaubt, je gröfser der Radius dieser kreisförmigen Schicht, d. h. der Radius der Scheibe ist. Denn je gröfser dieser Radius ist, einen um so geringeren Theil der ganzen Kreisfläche einer Schicht wird diejenige Zone am äufseren Rande bilden, in der die Winkelgeschwindigkeit variirt. Die absolute Breite dieser Zone ist ferner nach dem obigen um so kleiner, je geringer die Reibung der Flüssigkeit ist. Man wird demnach mit Hülfe dieser

Annäherung die Geschwindigkeit der Flüssigkeit und, indem man aus diesem angenäherten Werthe der Geschwindigkeit die Verzögerung ableitet, welche die Scheibe erleidet, auch diese um so richtiger bestimmen, je gröfser der Radius der Scheibe und je geringer die Reibung der Flüssigkeit ist. Berechnet man dann aus dem beobachteten Werthe dieser Verzögerung die Reibung der Flüssigkeiten, indem man die auf diese Weise gefundene angenäherte Formel zu Grunde legt, so wird der gefundene Werth der Reibung dem wahren Werthe um so näher kommen, je gröfser der Radius der zur Beobachtung benutzten Scheibe war und je kleiner die Reibung selber ist. Der so aus der Beobachtung abgeleitete Werth derselben wird aber immer nur einen sehr geringen Fehler enthalten, wenn nur der Radius der Scheibe sehr grofs ist im Verhältnifs zu der Breite der Zone, in der auf einer Horizontalschicht der Flüssigkeit die Winkelgeschwindigkeit veränderlich ist, oder, was dasselbe ist, im Verhältnifs zu der Entfernung, bis in welche sich die Bewegung in die Flüssigkeit ausbreitet.

Der Grad der Annäherung an die Wahrheit, der bei dieser Vernachlässigung erreicht wird, tritt vielleicht deutlicher hervor durch Vergleichung derjenigen Flüssigkeitsmassen, welche im Innern des durch den Rand der Scheibe gelegten geraden Cylinders durch die Reibung in Bewegung gesetzt werden, mit denjenigen, welche aufserhalb dieser Cylinderfläche gelegen in Bewegung gerathen. Die an diese äufseren Massen übertragene Geschwindigkeit wird gegen die an die inneren Massen abgegebene vernächlässigt. Diese Vernächlässigung ist erlaubt, wenn die Massen aufserhalb gegen die innerhalb gelegenen vernachlässigt werden dürfen. Letztere sind proportional der Entfernung, bis in die sich die Bewegung fortpflanzt, und dem Quadrate des Radius der Scheibe, erstere dem Radius selbst und dem Quadrate jener Entfernung. Sie können also gegen jene vernachlässigt werden, wenn diese Entfernung gegen den Radius vernachlässigt werden darf; der gemachte Fehler wird mit dem Verhältnifs dieser Entfernung zum Radius wachsen.

Der Fehler, der einem auf diesem angenäherten Wege gefundenen Werthe der Reibung einer Flüssigkeit anhaftet, ist, da in der theoretischen Betrachtung ein Theil der Reibung vernachlässigt wird, der mit in die Beobachtung eingeht, sicher der Art, dafs der berechnete Werth etwas gröfser als der wahre ist. Doch ist, wie aus den unten mitgetheilten Beobachtungen selbst hervorgeht, diese Vergröfserung nicht bedeutend.

Mit Hülfe der erwähnten Annäherung wäre es nun leicht, die Geschwindigkeit jeder horizontalen Schicht der Flüssigkeit aus der der Scheibe zu bestimmen und damit die Verringerung der Geschwindigkeit der Scheibe selbst, wenn das Gesetz bekannt wäre, nach welchem von zwei mit verschiedener Geschwindigkeit neben einander bewegten Flüssigkeitsschichten die rascher bewegte der langsameren Geschwindigkeit mittheilt. Dieses Fundamentalgesetz der Reibung kann nur durch die Beobachtung gefunden werden, und zwar nur so, dafs man eine Hypothese über die Form jenes unbekannten Gesetzes der Theorie zu Grunde legt, aus dieser Hypothese den Erfolg eines Experiments voraus berechnet und das Resultat dieser Rechnung mit dem wirklich angestellten Versuche vergleicht.

Als Hypothese führe ich die schon öfter, zuerst von Newton [1]) benutzte Voraussetzung ein, dafs die Reibung, welche zwischen zwei in gleicher Richtung bewegten Flüssigkeitsschichten ausgeübt wird, *proportional dem Unterschiede ihrer Geschwindigkeiten* und *proportional der Berührungsfläche der beiden Schichten* sey. Ich nehme also an, dafs sie *unabhängig von dem absoluten Werthe der Geschwindigkeiten* und *unabhängig vom Drucke* sey, der in den Schichten stattfindet. Sind die Geschwindigkeiten nicht gleich gerichtet, so gilt diefs Gesetz von den gleich gerichteten Componenten der Geschwindigkeiten nach drei auf einander rechtwinkligen Richtungen. Dieses Gesetz, mit dem auch die Resultate der Beobachtungen, welche über

1) *Principia mathematica philosophiae naturalis*; *Lib. II, sect. IX.* 1687.

die Strömung durch cylindrische Röhren angestellt sind, übereinstimmen, ist durch meine nach der Coulomb'schen Methode angestellten Beobachtungen bestätigt worden. Diese Bestätigung erstreckt sich indefs nicht auf die Unabhängigkeit der Reibung vom Drucke, da bei jener Methode eine Aenderung des Druckes nicht wohl ausführbar ist.

Gehören die beiden Flüssigkeitsschichten verschiedenen Flüssigkeitsschichten an, so ist die Anwendung dieses Gesetzes ohne Schwierigkeiten.

Sind v_1 und v_2 gleich gerichtete Componenten der Geschwindigkeiten der beiden oberflächlichen Schichten der Flüssigkeiten, so erleidet die Schicht, deren Geschwindigkeit v_1 ist, von der zweiten auf der Einheit der Berührungsfläche eine Reibung, welche gleich der bewegenden Kraft

$$E(v_2 - v_1)$$

ist. Auf die zweite Schicht wird dagegen von der ersten vermöge der Reibung auf der Einheit der Berührungsfläche die bewegende Kraft

$$E(v_1 - v_2)$$

ausgeübt. Die hierin vorkommende Gröfse E hängt nach der Hypothese nur von dem Stoff der Flüssigkeiten, deren gegenseitige Reibung sie repräsentirt, und der Temperatur ab. Man nennt diese Constante passend die *Constante der äufseren oder gegenseitigen Reibung* der beiden Flüssigkeiten. Sie besitzt die einfache Bedeutung, dafs sie, dividirt durch die Dichtigkeit der langsamer bewegten Flüssigkeit, die Geschwindigkeit darstellt, welche auf der Einheit der Gränzfläche zweier Flüssigkeiten von der rascher auf die langsamer bewegte in der Zeiteinheit übertragen wird, wenn der Unterschied der Geschwindigkeiten die Einheit ist; oder dafs sie, dividirt durch die Dichtigkeit der rascher bewegten, die Verzögerung angiebt, die diese unter den genannten Umständen von der langsameren in der Zeiteinheit erleidet.

Ganz ebenso verhält es sich mit der Reibung, die ein fester Körper von einer Flüssigkeit erfährt oder umgekehrt eine Flüssigkeit von einem festen Körper.

Das Gesetz erscheint dagegen in einer andern Form bei der Reibung, die zwei benachbarte Schichten desselben homogenen Mediums auf einander ausüben. Die zwischen diesen bestehende Differenz der Geschwindigkeiten ist unendlich klein. Man darf hieraus indefs nicht schliefsen, dafs die zwischen ihnen stattfindende Reibung, weil sie dieser Differenz proportional sey, ebenfalls verschwindend klein seyn müsse. In der That ergiebt die Erfahrung das Gegentheil. Der Fehler dieses Schlusses wird sofort klar, wenn man auf die Reibung zwischen zwei heterogenen Flüssigkeiten zurückgeht. Ist die Differenz der Geschwindigkeiten v_1 und v_2 der beiden Flüssigkeiten an ihrer Gränzfläche sehr klein, so darf man hieraus nicht schliefsen, dafs die von einer Flüssigkeit auf die andre ausgeübte Reibung ebenfalls sehr klein seyn müsse. Vielmehr wird gerade, wenn die Reibungsconstante E sehr grofs ist, die Geschwindigkeit beider Flüssigkeiten nahe gleich werden müssen; so dafs unter Umständen gerade daraus, dafs die Differenz beider Geschwindigkeiten klein ist, geschlossen werden darf, dafs die Reibungsconstante sehr grofs ist. So ist man gezwungen anzunehmen, dafs die unendlich kleine Differenz der Geschwindigkeiten zweier benachbarter Schichten einer und derselben Flüssigkeit mit einer unendlich grofsen Constanten multiplicirt werden müsse, wenn aus derselben die von den Schichten auf einander ausgeübte Reibung erhalten werden soll; oder dafs diese Differenz der Geschwindigkeiten, dividirt durch den unendlich kleinen Abstand der Schichten und multiplicirt mit einer endlichen Constante den Ausdruck der Reibung der Schichten gegen einander liefert. *Die Reibung im Innern eines homogenen flüssigen Mediums hängt also nicht von dem Differentiale der Geschwindigkeit, sondern von dem Differentialquotienten derselben nach der Normale der Ebene ab, auf der die Reibung ausgeübt wird.* Bezeichnet man diese Normale mit x, die Geschwindigkeit mit v und durch η eine endliche Constante, so ist

$$\eta \frac{dv}{dx}$$

die Kraft, welche die nach der positiven Seite der Normale hin gelegene Schicht auf die nach der negativen Seite derselben liegende auf der Einheit der Berührungsfläche in der Zeiteinheit in Folge der Reibung ausübt;

$$-\eta \frac{dv}{dx}$$

dagegen ist die von der letzteren auf die erstere ausgeübte Gegenwirkung.

Diese neue Constante η, welche ebenfalls nur von der Natur der Flüssigkeit und ihrer Temperatur abhängt, kann man im Gegensatze zur Constante der äufseren Reibung E als *Constante der inneren Reibung* bezeichnen. Diese beiden Namen finden ihre Rechtfertigung in den Benennungen der ihnen vollständig analogen beiden Constanten, von denen die Fortpflanzung der Wärme durch die leitenden Körper abhängt. Da indefs die Constante η ein weit gröfseres Interesse besitzt, als die Constante E, so werde ich η gewöhnlich kurzweg als *Reibungsconstante* oder als *Reibungscoëfficienten* bezeichnen [1]).

Die Bedeutung dieser neuen Constante läfst sich durch folgende Vorstellung leicht anschaulich machen. Ueber einer horizontalen Ebene bewege sich Flüssigkeit, deren Höhe gleich der Längeneinheit sey. Die Bewegung sey in stationären Zustand eingetreten und sey so beschaffen, dafs alle Theilchen derselben horizontalen Schicht dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Dann ist eine nothwendige Folge, dafs die Geschwindigkeit eine lineare Function der Höhe über dem Grunde der Flüssigkeit sey. Denn bei diesem Zustande der Bewegung erfährt jede Schicht auf ihren beiden Seiten gleiche, entgegengesetzt gerichtete Reibung, so dafs keine Aenderung der Geschwindigkeit eintreten kann. Bestimme ich noch, dafs die unterste Schicht der Flüssigkeit fest am Boden hafte, dafs dagegen die oberste eine Ge-

1) Wiedemann und Hagenbach (diese Annalen Bd. 99 und 105) belegen dieselbe Constante mit dem Namen »Zähigkeitsconstante.« Die Einführung des Ausdrucks »Zähigkeit« statt des älteren »Reibung«, den bereits Newton gebraucht, scheint mir keinerlei Vortheil zu bieten

schwindigkeit besitze, vermöge deren sie sich in der Zeiteinheit um die Längeneinheit bewege, so ist die Reibung, welche zwischen zwei beliebigen Schichten ausgeübt wird, gleich der Reibungsconstante. Im wesentlichen stimmt diese Definition mit der von Hagenbach gegebenen überein, nach der die Reibungsconstante diejenige Kraft ist, welche nöthig ist, eine horizontale Flüssigkeitsschicht gegen eine andre um die Entfernung zweier Moleküle zu verschieben.

Nach dieser allgemeinen Untersuchung kehre ich zur Theorie der Coulomb'schen Versuche zurück. Mit Hülfe der aufgestellten Hypothese ist es nicht schwer, die Bewegung irgend einer über oder unter der Scheibe durch dieselbe in Schwingungen gerathenen Schicht der Flüssigkeit durch diejenige der Scheibe auszudrücken. Diese Bewegung der Scheibe ist darauf aus der gewöhnlichen Differentialgleichung, welche die Bewegung eines an einem elastischen Drahte aufgehängten und um denselben oscillirenden Körpers bestimmt, abzuleiten, nachdem zu derselben noch das Drehungsmoment der an der Oberfläche der Scheibe wirksamen Reibungskräfte hinzugefügt worden ist.

Macht man die Voraussetzungen, dafs die Flüssigkeit an der Oberfläche der Scheibe so fest hafte, dafs keine Gleitung stattfinde, dafs ferner die Flüssigkeit so grofse Ausdehnung habe, dafs die Bewegung der Scheibe sich nicht bis zu ihren Gränzen ausbreite, und dafs endlich die Scheibe und Flüssigkeit zu Anfang des Versuchs in Ruhe waren und die Bewegung nur durch eine anfängliche Ablenkung der Scheibe aus ihrer Gleichgewichtslage hervorgerufen wurde: so gelangt man auf dem angedeuteten Wege zu folgenden Formeln, welche den bereits im allgemeinen angedeuteten Erfolg eines Versuchs vollständig darstellen. Nach den erforderlichen Reductionen und nachdem man die erlaubten Annäherungen hat eintreten lassen, findet man als Ausdruck der Winkelgeschwindigkeit, vermöge welcher ein Flüssigkeitstheilchen um die Drehungsaxe oscillirt,

$$\psi = \sqrt{\frac{\tau}{M}}\,\Phi \sin\left(2abt - ax\sqrt{\frac{\varrho}{\eta}}\right) e^{-bx\sqrt{\frac{\varrho}{\eta}}} . e^{-(a^2-b^2)t} \qquad (1)$$

ferner für die Winkelgeschwindigkeit der Scheibe

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{\tau}{M}}\,\Phi \sin(2abt) . e^{-(a^2-b^2)t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

und für ihre gleichzeitige Entfernung aus ihrer Gleichgewichtslage

$$\varphi_1 = \Phi . \cos(2abt) . e^{-(a^2-b^2)t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Diese Formeln gelten indefs nur, wenn seit dem Anfange des Versuchs eine so lange Zeit verstrichen ist, dafs sich eine gewisse Regelmäfsigkeit in der Bewegung hergestellt hat.

In den Formeln bezeichnet Φ die Ablenkung der Scheibe aus ihrer Gleichgewichtslage zu Anfang des Versuchs, durch welche die Schwingungen hervorgerufen wurden, M das Trägheitsmoment der Scheibe mit den mit ihr verbundenen Theilen des Apparats in Bezug auf die Drehungsaxe, τ das Torsionsmoment des Drahts, an dem sie aufgehängt ist, η die Reibungsconstante der Flüssigkeit, ϱ ihre Dichtigkeit, x die senkrechte Entfernung eines Flüssigkeitstheilchens von der Scheibe und t die seit dem Anfange des Versuchs verstrichene Zeit. Die aufserdem in den Formeln vorkommenden Gröfsen a und b hängen von einer Wurzel einer gewissen biquadratischen Gleichung ab. In der Form einer Entwicklung nach den aufsteigenden Potenzen der kleinen Gröfse $\sqrt{\eta}$ nehmen sie die Form

$$\left.\begin{aligned} a &= \sqrt{\tfrac{1}{2}}\sqrt{\tfrac{\tau}{M}}\left(1 \quad -\tfrac{3}{7}x^2 + x^3 - \tfrac{15}{32}x^4 + \ldots.\right) \\ b &= \sqrt{\tfrac{1}{2}}\sqrt{\tfrac{\tau}{M}}\left(1 - x + \tfrac{3}{4}x^2 \quad -\tfrac{15}{32}x^4 + \ldots.\right) \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

an. Hier ist zur Abkürzung gesetzt

$$x = \frac{\pi\varrho R^4}{4M}\sqrt{\frac{2\eta}{\varrho}}\sqrt{\frac{M}{\tau}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

und es bezeichnet R den Radius der Scheibe. Es ist demnach

$$\left.\begin{aligned} 2ab &= \sqrt{\tfrac{\tau}{M}}\left(1 - x \quad + \tfrac{7}{2}x^3 - 5x^4 + \ldots\right) \\ a^2 - b^2 &= \sqrt{\tfrac{\tau}{M}}\left(\quad x - 4x^2 + \tfrac{7}{2}x^3 \quad + \ldots\right) \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die Formeln (1) bis (3) zeigen, dafs wie die Scheibe, so auch die Flüssigkeit sich in regelmäfsigen Oscillationen bewegt. Die Dauer einer solchen Schwingung ist bei beiden dieselbe und zwar ist sie

$$T = \frac{\pi}{2ab} = \pi\sqrt{\frac{M}{\tau}}\left(1 + x + x^2 - \tfrac{3}{4}x^3 \quad + \ldots.\right) \quad (7)$$

Die Schwingungsdauer der Scheibe ist demnach in der Flüssigkeit gröfser als im Vacuum, in dem sie den Werth

$$T_0 = \pi\sqrt{\frac{M}{\tau}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

hat. Diese Vermehrung der Schwingungszeit der Scheibe liefert schon ein, wenn auch nicht sehr sicheres Mittel zur Bestimmung von η. Man hat nämlich

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \mathfrak{T} = x + x^2 - \tfrac{3}{4}x \quad + \ldots. \quad (9)$$

und durch Umkehrung der Reihe

$$x = \frac{\pi\varrho R^4}{4M}\sqrt{\frac{2\eta}{\varrho}}\sqrt{\frac{M}{\tau}} = \mathfrak{T} - \mathfrak{T}^2 + \mathfrak{T}^3 - \mathfrak{T}^4 + \ldots. \quad (10)$$

Indefs liefert diese Methode keine sehr sicheren Resultate, da einmal die Differenz $T - T_0$ nicht so scharf bestimmt werden kann, wie es zu wünschen wäre, und da ferner beide Gröfsen T und T_0 nicht unbeträchtlichen Schwankungen unterworfen sind.

Der Anfang einer Oscillation tritt nach Gleichung (1) in jeder Schicht der Flüssigkeit später ein als bei der Scheibe, und zwar um so später, je weiter diese Schicht von der Scheibe entfernt ist. Ferner wird, wegen des Factors $\sqrt{\frac{\varrho}{\eta}}$

diese Verzögerung der Bewegung der Flüssigkeit gegen die der Scheibe um so bedeutender, je kleiner η ist.

Aber nicht allein bleibt die Bewegung der Flüssigkeit der Zeit nach hinter der der Scheibe zurück, sondern sie ist auch geringer als diese; und zwar ist sie um so geringer, je weiter das bewegte Theilchen von der Scheibe entfernt ist, sie nimmt mit wachsendem x in geometrischer Progression, proportional einer Exponentialgröfse ab. Da im Exponenten der Factor $\sqrt{\frac{\varrho}{\eta}}$ enthalten ist, so nimmt diese Exponentialgröfse, also auch ψ mit wachsendem x um so rascher ab, je kleiner η ist: d. h. je geringer die Reibung der Flüssigkeit ist, um so weniger weit breitet sich in derselben die durch die Scheibe verursachte Bewegung aus; je gröfser die Reibung ist, um so weiter erstreckt sich diese Bewegung.

Mit wachsender Zeit nimmt die Geschwindigkeit der Flüssigkeit wie der Scheibe ab und zwar beide nach demselben Gesetze, da sie derselben Exponentialgröfse proportional sind. In derselben Weise verringert sich die Ablenkung φ_1 des Apparats aus der Gleichgewichtslage. Die Maximalwerthe dieser Ablenkung, die auf einander folgenden Amplituden der Scheibe bilden also die Glieder einer abnehmenden geometrischen Reihe. Das logarithmische Decrement dieser Reihe, das die Abnahme der Glieder bestimmt, ist in natürlichen Logarithmen

$$\varepsilon = \mp (a^2 - b^2)\ T = \frac{a^2 - b^2}{2ab} = \pi x [1 - x + \tfrac{3}{4} x^2 - x^3 + \ldots] \qquad (11).$$

Diese Formel bestätigt das von Coulomb gefundene Gesetz, dafs die mit verschiedenen Scheiben beobachteten Werthe des logarithmischen Decrements in dem Verhältnisse der vierten Potenzen der Radien der Scheiben stehen, als ein mit grofser Annäherung gültiges. Denn da x proportional R^4 ist, so ist mit Vernachlässigung dieser kleinen Gröfse x gegen 1 auch das logarithmische Decrement ε proportional R^4. Strenger erhält man statt dieses von Cou-

lomb experimentell gefundenen Gesetzes durch Umkehrung der Reihe

$$\varkappa = \frac{\pi \varrho R^4}{4M} \sqrt{\frac{2\eta}{\varrho}} \sqrt{\frac{M}{\tau}} = \frac{\varepsilon}{\pi}\left[1 + \frac{\varepsilon}{\pi} + \tfrac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^2 + \tfrac{9}{4}\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^3 + \ldots\right] \quad (12).$$

Genauer ist also die in dieser Gleichung zur rechten Hand stehende Function des logarithmischen Decrements der vierten Potenz des Radius der Scheibe proportional.

Diese Formel kann mit Vortheil zu einer Controle der Theorie und ihrer Voraussetzungen verwandt werden, insbesondere zur Entscheidung darüber, ob der Radius der Scheibe die zur sicheren Bestimmung der Reibungsconstante einer Flüssigkeit erforderliche Gröfse hat. Es ist nämlich nach den Formeln (12) und (8) die Gröfse

$$\sqrt{\frac{\pi \varrho \eta}{8}} = \frac{M}{R^4 \sqrt{T_0}} \frac{\varepsilon}{\pi}\left[1 + \frac{\varepsilon}{\pi} + \tfrac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^2 + \tfrac{9}{4}\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^3 + \ldots\right] = \text{Const.} \quad (13)$$

unabhängig von den Dimensionen der angewandten Scheibe. Diese Formel kann zugleich zu einer sicheren Bestimmung von η verwandt werden, und ich habe sie in der That der Berechnung der im nachfolgenden mitgetheilten Beobachtungen zu Grunde gelegt.

Durch Verbindung der Formeln (10) und (12) erhält man noch die merkwürdige Relation

$$\mathfrak{T}\left[1 - \mathfrak{T} + \mathfrak{T}^2 - \mathfrak{T}^3 + \ldots.\right] = \frac{\varepsilon}{\pi}\left[1 + \frac{\varepsilon}{\pi} + \tfrac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^2 + \tfrac{9}{4}\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^3 + \ldots\right] \quad (14)$$

oder in erster Annäherung

$$\mathfrak{T} = \frac{T - T_0}{T_0} = \frac{\varepsilon}{\pi} \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

eine Formel, welche ebenfalls zur Controle der Theorie benutzt werden kann.

Ehe ich indefs diese Formeln auf die Beobachtung anwenden darf, sind an denselben noch zwei Verbesserungen vorzunehmen.

Zunächst enthält die soeben im Auszuge mitgetheilte Theorie des Versuchs die nicht erfüllte Voraussetzung, dafs die Scheibe unendlich dünn sey. Es ist indefs leicht, den durch diese Voraussetzung entstandenen Fehler zu bestimmen und aus den Formeln fortzuschaffen. Ich habe in meiner theoretischen Abhandlung durch eine einfache Rechnung nachgewiesen, dafs man den Einfluſs des Randes der Scheibe, soweit es bei den sonst möglichen Beobachtungsfehlern nöthig ist, berücksichtigt, wenn man in allen angegebenen Formeln statt R^4 schreibt $R^4 + 2R^3\delta$, wo δ die Dicke der Scheibe bedeutet. Dafs auf diese Weise der Reibung am Rande der Scheibe genügende Rechnung getragen ist, sieht man schon ein, wenn man dieselbe auf die Weise berücksichtigt, dafs man in der Rechnung den Radius um die halbe Dicke vergröfsert. Diese Annäherung ist immer erlaubt, wenn die Dicke sehr gering ist. Man hat dann $\left(R + \frac{\delta}{2}\right)^4$ statt R^4 zu schreiben oder mit Vernachlässigung von δ^2 gegen R^2 hat man $R^4 + 2R^3\delta$ statt R^4 zu setzen, was mit dem obigen übereinstimmt.

Eine zweite Verbesserung der angegebenen Formeln besteht in folgendem. Das Experiment zeigt, dafs auch in der Luft die Schwingungen des Apparats abnehmen, ebenfalls mit grofser Annäherung nach dem Gesetz einer geometrischen Progression, aber weit langsamer als in einer tropfbaren Flüssigkeit. Diese Annahme rührt theils von der Reibung der Luft an der Scheibe und den übrigen Theilen des Apparats her, theils von einem Widerstande, der der Bewegung im Innern des Aufhängungsdrahts geboten wird, also ebenfalls einer Art Reibung. Ueber den Effect der ersten Ursache, der Luftreibung kann kein Zweifel entstehen; es gelten für diesen die für die Reibung tropfbarer Flüssigkeiten entwickelten Gleichungen. Denn dafs die im vorstehenden angestellten Betrachtungen nicht auch für Gase gültig bleiben sollten, kann nur dann zweifelhaft erscheinen, wenn in Folge der Bewegung Verdichtungen und Verdünnungen im Gase eintreten. Solche Aenderungen der Dichtigkeit können bei dem in Rede stehenden Experimente

nur in Folge der Centrifugalkraft eintreten. Indefs können bei der geringen Geschwindigkeit, die der Apparat besitzt und also auch der Luft ertheilt, diese sicher nicht bedeutend seyn. Man ist also berechtigt, dieselben zu vernachlässigen und die obigen Formeln als auch für gasförmige Flüssigkeiten gültig anzusehen.

Die zweite Ursache, die Reibung im Innern des Drahts, läfst sich nicht mit derselben Sicherheit in Rechnung ziehen. Man könnte die Hypothese machen, dafs der Widerstand, der vom Drahte herrührt, der Winkelgeschwindigkeit des Apparats proportional sey. Man hat unter dieser Voraussetzung zu der Differentialgleichung, die die Bewegung der Scheibe bestimmt und welche nach meiner theoretischen Abhandlung in Crelle's Journal die Form

$$M\frac{d^2\varphi_1}{dt^2} = -\tau\varphi_1 + \pi\eta R^4 \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=o}$$

hat, noch ein Glied von der Form $-\alpha\frac{\partial\varphi_1}{dt}$ hinzuzufügen, wo α eine Constante ist. Man erhält also die Gleichung

$$M\frac{d\varphi_1}{dt^2} = -\tau\varphi_1 - \alpha\frac{d\varphi_1}{dt} + \pi\eta R^4 \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=o}$$

Indem man diese Gleichung auf dieselbe Weise behandelt, wie es mit ihrer einfacheren Form in der theoretischen Abhandlung geschehen ist, überzeugt man sich, dafs in der ganzen Rechnung nichts wesentlich geändert wird, als die Bedeutung der Constanten a und b. Zur Bestimmung derselben erhält man die Gleichung 4 ten Grades.

$$0 = (a+bi)^4 + i\frac{\pi R^4}{M}\sqrt{\eta\varrho}\,(a+bi)^3 - \frac{\alpha}{M}(a+bi)^2 + \frac{\tau}{M}$$

in welcher

$$i = \sqrt{-1}$$

gesetzt ist. Löse ich diese Gleichung auf, so erhalte ich die früher angegebenen Werthe von a und b, in denen nur $\frac{\tau}{M}$ durch $\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2$ ersetzt ist und zu denen noch

neue nach aufsteigenden Potenzen von $\frac{\alpha}{M}$ fortschreitende Glieder hinzutreten. Vernachlässige ich das Quadrat dieser Gröfse in den mit $\gamma\eta$ multiplicirten Gliedern, so erhalte ich statt der früheren Formeln

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2}} \left[1 + \varkappa + \varkappa^2 - \ldots\right] \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

$$T_0 = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

$$\varepsilon = \pi \left\{ \frac{\frac{\alpha}{2M}}{\sqrt{\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2}} + \varkappa\left(1 - \varkappa + \tfrac{3}{4}\varkappa^2 - \ldots\right) \right\} \quad (18).$$

Zu denselben tritt noch als neue Gröfse das logarithmische Decrement der Amplituden im luftleeren Raume hinzu

$$\varepsilon_0 = \pi \frac{\frac{\alpha}{2M}}{\sqrt{\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19).$$

Zu demselben Resultate gelange ich, wenn ich von der Hypothese ausgehe, dafs die Reibung im Drahte von denselben Gesetzen abhängt, wie die der Flüssigkeiten. Diese Hypothese, die schon wegen der Analogie sehr viel für sich hat, läfst sich noch durch eine einfache Betrachtung ableiten, die ich an die Differentialgleichungen der Elasticität knüpfe. Die Differentialgleichungen enthalten bekanntlich die Voraussetzung, dafs die relativen Verrückungen zweier benachbarter Theilchen als unendlich klein anzusehen seyen oder, was auf dasselbe hinauskommt, dafs die Theilchen sich nur so weit aus ihrer Gleichgewichtslage entfernen, dafs sie nach dem Aufhören der äufseren Kräfte in diese zurückkehren, nicht aber in eine neue eintreten. Es fragt sich ob diefs der Fall ist. Bewegen sich die Theilchen des elastischen Körpers so weit, dafs sie nach dem Aufhören der äufseren Kräfte, durch die die Verschiebung hervorgerufen wurde, in eine neue Gleichgewichtslage ein-

treten, so werden die Formeln, durch welche man die Componenten des elastischen Drucks als Functionen der relativen Verrückungen auszudrücken pflegt, nur dann noch gültig seyn, wenn man unter den Verrückungen die Entfernungen aus der neuen durch die Bewegung entstandenen Gleichgewichtslage versteht. Statt dieser Verrükkungen sollen in die Formeln die Verschiebungen aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage eingeführt werden. Da man aber nicht das Gesetz kennt, nach welchem diese beiden Arten von Verrückungen von einander abhängen, so kann man die Hypothese machen, dafs die Componenten der Verrückungen aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage, genommen nach drei auf einander rechtwinkligen Richtungen, um Längen, welche den Componenten der Geschwindigkeit proportional sind, gröfser seyen als die Componenten der Verrückungen aus der neuen Gleichgewichtslage. Die für die Componenten des elastischen Drucks aufgestellten Formeln erhalten also nach dieser Hypothese ihre Gültigkeit wieder, wenn jeder Componente der Verrückung eine Länge hinzugefügt wird, welche der Componente der Geschwindigkeit nach derselben Richtung proportional ist. Dieselbe Aenderung wäre darnach mit den elastischen Gleichungen vorzunehmen, aber mit der Vorsicht, dafs nur den Gliedern, welche partielle Differentialquotienten nach den Coordinaten enthalten, diese neuen Glieder hinzuzufügen sind.

Man findet so z. B. für den Torsionswinkel φ eines elastischen Drahtes die Differentialgleichung

$$D\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \tfrac{2}{5}\lambda\left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\varphi+\beta\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)+\frac{\partial}{r\partial r}\left(\frac{\partial}{r\partial r}\left[r^2\left(\varphi+\beta\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)\right]\right)\right\}.$$

In derselben bedeutet D die Dichtigkeit, λ den Elasticitätscoefficienten des Drahts, β eine neue Constante, x die Entfernung eines Punktes des Drahts von dem unteren Querschnitt desselben, r die Entfernung von der Axe, endlich t die Zeit. Setze ich hierin

$$\tfrac{2}{3}\beta\lambda = H$$

und nenne H den Reibungscoefficienten des Stoffes des Drahts, so erhält die Gleichung dieselbe Form

$$D\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \tfrac{2}{3}\lambda\left[\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{r\partial r}\cdot\frac{\partial(r^2\varphi)}{r\partial r}\right] + H\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{r\partial r}\cdot\frac{\partial(r^2\varphi)}{r\partial r}\right]$$

die sie erhalten haben würde, wenn ich die zuerst erwähnte Hypothese, dafs die Reibung im Innern des Drahts denselben Gesetzen gehorche, wie die Reibung im Innern einer Flüssigkeit, benutzt hätte.

Ist der Draht sehr dünn, so darf ich annehmen, dafs sich ein Querschnitt über dem andern dreht, ohne dafs im Innern eines jeden Verschiebungen stattfinden. Ich darf also φ als unabhängig von r ansehen und erhalte

$$D\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \tfrac{2}{3}\lambda\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + H\frac{\partial^3\varphi}{\partial t.\partial x^2}.$$

Diese Gleichung integrire ich für den Fall, dafs der am Draht aufgehängte Apparat im luftleeren Raume, also ohne andre Reibung, als die des Drahtes schwingt. Seine Bewegung wird dann bestimmt durch die Differentialgleichung

$$M\frac{d^2\varphi_1}{dt^2} = \frac{\pi}{2}r^4\left[\tfrac{2}{3}\lambda\frac{\partial\varphi}{\partial x} + H\frac{\partial^2\varphi}{\partial t.\partial x}\right]_{x=0}$$

in der r den Halbmesser des Drahts bezeichnet. Aufserdem sind die Gränzbedingungen zu erfüllen, dafs

$$\text{für } x=0 \quad \varphi=\varphi_1$$
$$\text{für } x=l \quad \varphi=0$$

sey, wenn l die Länge des Drahts ist.

Der ersten Differentialgleichung genügt als particuläres Integral

$$\varphi = C\frac{\sin h(l-x)}{\sin hl}e^{-mt}$$

worin C und m unbestimmte Constanten sind und zur Abkürzung

$$h = m\sqrt{\frac{D}{mH-\frac{2}{3}\lambda}}$$

geschrieben ist. Dieser Ausdruck erfüllt zugleich die zweite Gränzbedingung. Durch die erste wird

$$\varphi_1 = C.e^{-mt}$$

Setze ich die beiden gefundenen Functionen in die zweite Differentialgleichung, so erhalte ich die Gleichung

$$\operatorname{ctg} hl = \frac{2M}{\pi D r^4} h$$

aus der h und damit m zu bestimmen ist. Diese transcendente Gleichung hat keine imaginären, aber ein unendliches System von reellen Wurzeln h. Dagegen sind die zugehörigen Werthe von m zum Theil complex-imaginär; denn es ist

$$m = \frac{H}{2D} h^2 \pm i \sqrt{\tfrac{2}{5}\frac{\lambda}{D} h^2 - \left(\frac{H}{2D} h^2\right)^2} \qquad i = \sqrt{-1}$$

und hier ist die Wurzelgröfse für kleine h immer reell, da die Constante λ aufserordentlich grofs ist.

Indem man alle positiven Wurzeln h aufsucht, erhält man ein unendliches System von particulären Integralen, deren Summe den vollen Werth von φ ausmacht. Für die Beobachtung ist unter ihnen dasjenige das interessanteste, welches von der Wurzel h abhängt, für welche der reelle Theil des zugehörigen m den kleinsten Werth annimmt. Denn mit wachsendem t wird dieses am langsamsten abnehmen, also für grofse Werthe von t so gut wie allein die Function φ bestimmen. Diefs gesuchte h ist aber wegen des obigen Werths von m der kleinste Werth von h.

Um diesen aufzufinden, setze ich unter der Voraussezzung, dafs er sehr klein sey, in erster Annäherung

$$\operatorname{ctg} hl = \frac{1}{hl}.$$

Ich erhalte also

$$\frac{1}{hl} = \frac{2M}{\pi D r^4} h$$

und

$$h^2 = \frac{\pi D r^4}{2Ml}$$

ein Werth, der wegen des Factors r^4 in der That sehr klein ist. Das gesuchte m wird demnach

$$m = \frac{\pi H r^4}{4 M l} \pm i \sqrt{\frac{\pi}{5} \frac{\lambda r^4}{M l} - \left(\frac{\pi H r^4}{4 M l}\right)^2}.$$

Setze ich diesen Werth von m in den für φ_1 gefundenen Ausdruck, so zeigt es sich, dafs der Apparat Pendelschwingungen machen mufs, deren Schwingungsdauer T_0 durch die Gleichung

$$\frac{\pi^2}{T_0^2} = \frac{\pi}{5} \frac{\lambda r^4}{M l} - \left(\frac{\pi H r^4}{4 M l}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

bestimmt ist, und dafs die Amplituden der Schwingungen nach dem Gesetze einer geometrischen Reihe abnehmen müssen, deren logarithmisches Decrement

$$\varepsilon_0 = \frac{\pi H r^4}{4 M l} T_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

ist. Demnach erhalte ich eine vollständige Uebereinstimmung mit Formel (17) und (19), wenn ich setze

$$\tau = \frac{\pi \lambda r^4}{5 l}$$

$$\alpha = \frac{\pi H r^4}{2 l} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22).$$

Die erste dieser Formeln ist aus der Theorie der Elasticität bekannt, die zweite bestimmt die Widerstandsconstante α eines Drahts ebenfalls als eine Art von Torsionsmoment.

Will ich von den letzten Untersuchungen über die Reibung im Draht Anwendung machen auf die in einer Flüssigkeit oder in der Luft schwingende Scheibe, so ist es wegen der Kleinheit von α ausreichend, bei der ersten Annäherung stehen zu bleiben und ε_0 in Formel (21) einfach zu ε in Formel (11) zu addiren, sowie den aus Formel (20) erhaltenen Werth von T_0 mit dem von $\varkappa$ abhängenden Factor der Gleichung (7) zu multipliciren. Ich erhalte also auch auf diesem Wege die Formeln (16) bis (19).

Wende ich diese verbesserten Formeln statt der ursprünglichen an, so werden dadurch die Gleichungen (9) u. (10) nicht geändert; dagegen ist in den Gleichungen (11) bis (15)

überall $\varepsilon - \varepsilon_0$ statt ε zu schreiben. Ich erhalte somit folgende Formeln, die durch den Versuch zu prüfen sind.

$$\sqrt{\frac{\pi\varrho\eta}{8}} = \frac{M}{(R^4+2R^3\delta)\sqrt{T_0}} \frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\left[1+\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}+\frac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^2+\ldots\right]$$
$$= \text{Const.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

$$\mathfrak{T}[1-\mathfrak{T}+\mathfrak{T}^2-\ldots] = \frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\left[1+\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}+\frac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^2+\ldots\right] \quad (24)$$

wo

$$\mathfrak{T} = \frac{T-T_0}{T_0}$$

gesetzt ist.

In diesen Formeln beziehen sich allerdings T_0 und ε_0 auf den luftleeren Raum. Aber ich begehe keinen merkbaren Fehler, wenn ich die in der Luft beobachteten Werthe dafür substituire. Denn dadurch wird nichts geändert, als dafs an die Stelle von $\sqrt{\eta\varrho}$ die Differenz

$$\sqrt{\eta\varrho} - \sqrt{\eta_0\varrho_0}$$

tritt, in der η_0 und ϱ_0 Reibungscoefficienten und Dichtigkeit der Luft bezeichnen. Diese Differenz darf man aber unbedenklich gleich $\sqrt{\eta\varrho}$ selbst setzen.

Finde ich die obigen Gesetze (Formel (23) und (24)) durch das Experiment bestätigt, so ist damit der Beweis geliefert, dafs die einzige Prämisse der Theorie, die Hypothese nämlich, dafs die Reibung der Flüssigkeiten dem Unterschiede der Geschwindigkeiten der reibenden Schichten proportional sey, in der Natur erfüllt ist.

Zu ganz ähnlichen Formeln gelangt man, wenn man eine Gleitung der Flüssigkeit an der Scheibe annimmt, sowie wenn man die Flüssigkeit über und unter der Scheibe als verschieden voraussetzt. Es ändert sich dadurch nur die Bedeutung der Gröfsen a und b. Diese allgemeineren Berechnungen sind von Interesse wegen eines Experimentes, welches die *Bestimmung der gegenseitigen Reibungsconstante zweier Flüssigkeiten* zum Zweck hat.

Bringt man die Scheibe des Coulomb'schen Apparats dicht unter oder über die gemeinschaftliche Gränzfläche zweier Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, und zwar so, dafs sie sich innerhalb der einen Flüssigkeit befindet, so wird, wenn sie in Schwingungen versetzt worden ist, ihre Bewegung durch eine doppelte Reibung vermindert werden. Auf der einen Seite der Scheibe wirkt die innere Reibung der sie umgebenden Flüssigkeit, auf der andern die Reibung, die diese Flüssigkeit von der andern erleidet. Von der Reibung, welche in der dünnen, zwischen der Scheibe und der gemeinschaftlichen Gränzfläche liegenden Flüssigkeitsschicht stattfindet, kann ihrer Kleinheit wegen abgesehen werden, und es darf, wenn die Scheibe benetzt wird, angenommen werden, dafs jene dünne Schicht dieselbe Geschwindigkeit besitzt wie die Scheibe, also gleichsam einen Theil ihrer Masse bildet. Die Theorie dieses Experimentes fällt also mit der eines andern Versuchs zusammen. Bei diesem befindet sich die Scheibe *in* der Gränze zweier Flüssigkeiten, von denen die eine sie benetzt, während in der andern eine Gleitung an der Oberfläche stattfindet. Die Theorie dieses Versuches habe ich in meiner theoretischen Abhandlung entwickelt und die Formeln angegeben, welche zur Berechnung der Constante der äufseren Reibung aus den beobachteten Zahlen dienen.

Der Versuch ist vortheilhaft auf folgende Weise anzustellen. Man beobachtet zunächst die Amplituden der Scheibe, wenn sie unmittelbar unter der freien Oberfläche einer der beiden Flüssigkeiten schwingt und bestimmt das logarithmische Decrement, von dem die Abnahme der Amplituden in diesem Falle abhängt. Ist nun die andre Flüssigkeit die leichtere, so gieſst man darauf dieselbe über die erstere, so dafs die Scheibe sich jetzt in derselben Tiefe unter der gemeinschaftlichen Oberfläche der beiden Flüssigkeiten befindet, in der sie unter der freien war. Man versetzt sie dann wieder in Schwingungen und beobachtet das logarithmische Decrement ihrer Amplituden. Dieses wird gröfser seyn als das erstbeobachtete. Die Differenz

beider Decremente bestimmt auf sehr einfache Weise die Reibung der Flüssigkeiten gegen einander. Aus dieser Differenz verschwindet zugleich die im Innern des Aufhängungsdrahts stattfindende Reibung, sowie die Reibung der Luft an den aufserhalb der Flüssigkeit schwingenden Theilen des Apparats.

Aufserdem läfst sich das Experiment so ausführen, dafs die Scheibe in der leichteren Flüssigkeit schwingt. Nachdem beide Flüssigkeiten über einander geschüttet sind, taucht man die Scheibe in die obere ein und beobachtet ihre Schwingungen sowohl unmittelbar unter der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit als über der gemeinschaftlichen beider Flüssigkeiten. Es ist bei dieser Anordnung des Versuchs nur nothwendig, die Entfernung der Scheibe von den Gränzflächen zu messen, damit dieselbe beide Male gleich sey. Von beiden Anordnungen des Versuchs wird man diejenige vorziehen, bei der die Differenz der beiden logarithmischen Decremente am gröfsten ausfällt.

Aus meiner theoretischen Abhandlung setze ich die Bedeutung der logarithmischen Decremente hierher. Schwingt die Scheibe unter der freien Oberfläche, so ist das logarithmische Decrement der Amplituden

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \pi\varkappa_1\left[1 - \varkappa_1 + \tfrac{3}{4}\varkappa_1^{\,2} - \varkappa_1^{\,3} + \ldots.\right] \quad . \quad (25)$$

wo $\varkappa_1$ die Hälfte des früheren $\varkappa$ (Formel (5)), also

$$\varkappa_1 = \frac{\pi\varrho R^4}{4M}\sqrt{\frac{\eta}{2\varrho}}\sqrt{\frac{M}{\tau}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

ist. Dagegen ist das logarithmische Decrement der Amplituden der an der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten ausgeführten Schwingungen

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon = \varepsilon' + \frac{\beta}{\gamma^2}E &\qquad + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\beta}{\gamma^2}\right)^3 E^3 + \ldots. \\ -\frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{\beta^2}{\gamma^3}E\sqrt{\eta\varrho} + \tfrac{1}{2}\frac{\beta^3}{\gamma^4}E\eta\varrho + \ldots. &\\ + \tfrac{1\cdot 1}{8}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\beta}{\gamma}\right)^3 E^2\sqrt{\eta\varrho} + \ldots &\\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\beta}{\gamma^2}E\xi &\qquad + \frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{\beta^2}{\gamma^5}E^2\xi + \ldots. \end{aligned}\right\} (27)$$

wenn zur Abkürzung bezeichnet wird

$$\gamma^4 = \frac{\tau}{M}; \quad \beta = \frac{\pi R^4}{4M}; \quad \xi = \frac{E}{\sqrt{\eta' \varrho'}}$$

und E die gesuchte Constante der gegenseitigen Reibung, η' und ϱ' die Constante der inneren Reibung und die Dichtigkeit der zweiten Flüssigkeit sind. Man erhält so in der Differenz

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon - \varepsilon' = \frac{\beta}{\gamma^3} E \Big[1 \quad & + \tfrac{1}{2} \frac{\beta^2}{\gamma^4} E^2 + \ldots . \\ - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta}{\gamma} \sqrt{\eta \varrho} \quad & + \tfrac{1}{2} \Big(\frac{\beta}{\gamma}\Big)^2 \eta \varrho + \ldots . \\ & + \tfrac{1}{8} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\beta^3}{\gamma} E \sqrt{\eta \varrho} + \ldots . \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\gamma} \xi \quad & + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta}{\gamma^3} E \xi + \ldots . \Big] \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

ein bequemes Mittel, die Constante E durch successive Annäherung zu berechnen, wenn η, ϱ, η', ϱ' durch vorgängige Beobachtungen bestimmt sind. Es ist aber zu bemerken, dafs die obigen Reihenentwicklungen nicht immer convergiren.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

IV. *Ueber musikalische Temperatur;* von *H. Helmholtz.*

(Ein in Heidelberg gehaltener Vortrag.)

Jede Durtonleiter enthält in sich die Töne dreier Duraccorde; C dur z. B. der drei Accorde

F a C, C e G, G h D.

Sollen diese Accorde rein klingen, so müssen die grofsen Terzen das Verhältnifs der Schwingungszahlen 4 : 5, und die Quinten das Verhältnifs 2 : 3 haben; innerhalb der Gränzen einer Tonart ist auch kein Hindernifs, sie so zu stimmen. Wenn man aber in eine andere Tonart übergehen will, z. B. G dur, so giebt der neu hinzutretende Accord D, fis, A eine Quinte A, welche nicht mehr gleich dem ersten a der Terz von F ist. Wenn wir die Schwingungszahl von F gleich 1 setzten, ist a, die grofse Terz von F $= \frac{5}{4}$ und A die Quinte von D $= \frac{81}{64}$. Die beiden Werthe von A stehen im Verhältnifs

a : A = 80 : 81.

Das Bedürfnifs der Tastaturinstrumente hat die Musiker verleitet, statt dieser beiden Töne einen einzigen setzen zu wollen, wobei nothwendig eins beider Intervalle oder beide falsch werden müssen. Die Griechen, welche, wie es scheint, nur einstimmig oder in Octaven einhergehend ihre Musik ausführten, beobachteten richtig, dafs ein Fehler in der Fortschreitung von einer Quinte viel auffallender sey, als in der Fortschreitung von einer Terz, und hielten also die Quinten rein, indem sie die *Pythagoräische Terz* 64 : 81 als Norm festsetzten.

Wenn man aber sich das auch gefallen läfst, und weiter modulirt in Quinten fortschreitend von A nach E, H, Fis, Cis, Gis, Dis, Ais, so kommt man zuletzt auf Eis, welches beinahe, aber nicht ganz mit dem F zusammenfällt, von dem man ausgegangen ist. Es ist nämlich höher im Verhältnifs 531441 : 524288, oder abgekürzt mittelst Kettenbrüchen,

im Verhältnifs 74 : 73. Um nun im Interesse der Tastatur-Instrumente die beiden Töne Eis und F vereinigen zu können, mufsten wieder eine oder mehrere Quinten unrein gemacht werden. Es ergab sich als das Beste, den Fehler unter alle gleichmäfsig zu vertheilen, indem man alle Quinten etwas zu klein macht. Die Abweichung der Quinten in diesem jetzt allgemein herrschenden Stimmungssystem ist nun in der That ausserordentlich klein, indem die reine zur temperirten Quinte sich wie 886 : 885 verhält. Dabei verringert sich denn auch der Fehler in der Terz etwas, indem er von $\frac{81}{80}$ auf $\frac{127}{126}$ sinkt.

Die neuere Musik ist nun entschieden harmonisch, und für diesen Fall ist die Voraussetung nicht richtig, dafs Fehler der Terzen weniger schädlich sind, als Fehler der Quinten. Das Widrige falsch gestimmter Intervalle entsteht vornehmlich durch die Schwebungen ihrer Combinationstöne und harmonischen Obertöne. Die Schwingungszahl der stärksten Combinationstöne ist gleich der Differenz der Schwingungszahlen der primären Töne. Im reinen Duraccord

64 : 80 : 96

geben beide Terzen den Combinationston 16, die zweite Unteroctave des Grundtons. Aber im Pythagoräischen Accord

64 : 81 : 96

geben sie die Combinationstöne 17 und 15, welche bezüglich einen halben Ton höher und tiefer sind, als der richtige Combinationston, miteinander 2 Schwebungen machen in der Zeit, wo der Grundton des Accordes 64 Schwingungen macht. Ist dieser c_1 mit 256 Schwingungen, so ist die Zahl der Schwebungen der Combinationstöne 8 in der Sekunde, was ein entschiedenes Knarren des Tons giebt. Aufserdem klingen jene beiden Combinationstöne, sobald man auf sie aufmerksam wird, abscheulich zur Harmonie.

Nun sind nicht alle Musikinstrumente gleich empfindlich gegen Dissonanzen. Singstimmen sind gar nicht an eine Temperatur gebunden, auf den Streichinstrumenten sind es nur die Töne der leeren Saiten. Hier kann also ein fein ge-

übter Musiker den gröfseren Härten ausweichen. Das Clavier ist wenig empfindlich gegen Dissonanzen, weil seine Töne zu kurz verhallen, und die Orgel ist wegen der constanten Stärke ihrer Töne zu rauschender Musik mit gehäuften Dissonanzen mehr geeignet, als für ausdrucksvolle von weichem Wohlklange. Aus diesen Gründen konnten sich die zur künstlerischen Musik am besten geeigneten Instrumente mit den Nachtheilen der temperirten Stimmung ziemlich abfinden. Aufserdem werden die Schwebungen, wenn sie nicht sehr schnell sind, wenig fühlbar in schnell bewegter Musik, wenn die Dauer der meisten Töne kürzer ist, als die Dauer der Schwebungen.

Deutlich fühlbar werden die Mängel der Stimmung bei allen langsam sich bewegenden aushaltenden Tönen, und desto mehr, je kräftiger diese sind. Chöre von Blasinstrumenten sind deshalb für die vollendet künstlerische Musik fast gar nicht anwendbar. Besonders auffallend sind nun die Nachtheile auch in der gegenwärtig sich sehr verbreitenden Physharmonica, um so mehr, als die Combinationstöne an diesem Instrumente wegen seiner besonderen Construction etwas stärker sind, als an anderen. Hier ist der Unterschied rein gestimmter und temperirter Accorde so grofs, dafs letztere nach ersteren wie Dissonanzen klingen.

Will man also reine Harmonien haben, so bleibt nichts übrig, als jedem Tone der Scala zwei verschiedene Werthe zu geben, je nachdem er Terz oder Quint beziehlich Grundton eines Duraccordes ist, welche Werthe im Verhältnifs 80 : 81 stehen. Ich bezeichne im Folgenden die höheren Töne mit grofsen Buchstaben, die niederen mit kleinen. Berücksichtigt man nun noch, dafs die oben berechnete Differenz zwischen Eis und F, nämlich $\frac{1}{7\,1\,3}$ nahehin gleich ist der zwischen F und f, welche $\frac{1}{8\,0}$ beträgt, so kann man nahehin die durch Kreuze erhöhten Töne der niederen Reihe gleich den durch b erniedrigten Tönen der oberen setzen, also cis = Des, fis = Ges u. s. w. So erhält man folgende Reihe von Duraccorden zur Verfügung:

Fes* as Ces* es Ges* b Des* f As c Es g B d
F a C e G h D fis A cis E gis* H dis*
Fis ais* Cis eis*

Die mittleren seyen mathematisch rein, in den äufsersten ist bei den mit Sternchen versehenen die erwähnte Verwechslung vorgenommen worden, welche streng genommen allerdings einen Fehler giebt, der aber verschwindend klein ist. In den betreffenden Accorden hat nämlich nur die Terz den kleinen Fehler, den in der gleichschwebenden Temperatur die Quinte hat; er beträgt $\frac{1}{885,6}$. Wenn man diesen Fehler auf die verschiedenen Quinten vertheilen wollte, würde er für jede $\frac{1}{12}$ dieser Gröfse betragen, aber diese erhöhte theoretische Genauigkeit wäre practisch illusorisch, da schon jetzt der ganze Fehler von $\frac{1}{885}$ bei den Quinten an der Gränze dessen liegt, was ein geübtes musikalisches Ohr unterscheiden kann.

Für die practische Ausführung sind entweder zwei Tastaturen nöthig, wobei es dem Spieler überlassen bleibt, die Töne des Accordes passend in der einen oder anderen Reihe zu wählen, oder man sondert die Töne in 8 Gruppen

F	a	Cis	f	A	cis
C	e	as	c	E	gis
G	h	es	g	H	dis
D	fis	b	d	Fis	B

Alle Töne jeder dieser Gruppen werden durch einen besonderen Windkanal gespeist, und durch Pedale wird regulirt, dafs der Wind entweder der rechten oder linken Gruppe jeder Linie zugeführt wird. Es sind nur vier Ventile nöthig zu stellen, durch vier Pedale; dadurch kann dann das Instrument für jede Tonart, welche im Laufe des Musikstückes eintritt, in richtige Stimmung gebracht werden.

V. *Ueber Widerstandsmaafse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Wärme; von Dr. Werner Siemens.*

Dem von mir in diesen Annalen[1]) gemachten Vorschlage eines reproducirbaren Widerstandsmaafses ist von Hrn. Matthiefsen[2]) kürzlich ein anderer gegenüber gestellt worden. Während ich vorschlug als Einheit des Widerstandes *den Widerstand eines Quecksilberfadens von* 1^{m} *Länge und* 1^{mm} *Querschnitt bei* 0° anzunehmen, schlägt Hr. Matthiefsen vor die Weber'sche absolute Einheit als allgemeines Widerstandsmaafs zu benutzen, dasselbe mit dem Widerstande eines Drahtes aus einer Gold-Silber-Legirung zu vergleichen und dann durch Anfertigung von Drähten aus derselben Legirung zu reproduciren.

Der erste Theil des Vorschlages des Hrn. Matthiefsen hat auf den ersten Blick Manches für sich. Bei näherer Betrachtung sprechen aber sehr überwiegende Gründe dagegen. Ein Maafs kann nur dann seinen Zweck erfüllen, wenn es so genau herzustellen ist, wie die Instrumente, denen es dienen soll, es mit anderen vergleichen zu können. Erklärt man sich gegen ein willkührlich gewähltes, durch Copirung zu vervielfältigendes Grundmaafs, wie Hr. Matthiefsen es ebenfalls thut, so mufs das unmittelbar herstellbare Grundmaafs nothwendig in solcher Schärfe zu reproduciren seyn, dafs unsere empfindlichsten Instrumente keine Verschiedenheit wahrnehmen können.

Das ist nun leider bei der Bestimmung des absoluten Widerstandes nach der Weber'schen Methode nicht der Fall. Es ist auch nicht anzunehmen, dafs die Methode sich so vervollkommnen liefse, dafs der obigen Anforderung auch nur annähernd genügt würde, da der Bestimmung des absoluten Widerstandes die der Messung der Stromstärke

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 1.
2) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 353.

und der elektromotorischen Kraft nach absolutem Maafse vorhergehen mufs, alle bei diesen schwierigen Maafsbestimmungen begangenen Fehler sich also in der Bestimmung des absoluten Widerstandes wiederfinden. Es kann wohl mit Bestimmtheit behauptet werden, dafs auch die geübtesten und mit den vollkommensten Instrumenten und Localitäten ausgerüsteten Physiker nicht im Stande seyn werden, absolute Widerstandsbestimmungen zu machen, die nicht um einige Procente von einander verschieden wären! Ein Maafs, welches so wenig genau ist, würde aber nicht einmal den Anforderungen der Technik genügen. Doch selbst wenn die Möglichkeit gegeben wäre, das absolute Widerstandsmaafs in hinreichender Schärfe zu bestimmen, so würde man doch noch kein absolutes Maafs für die Leitungsfähigkeit der Körper haben, müfste also doch wieder eine Einheit des Leitungsvermögens willkührlich wählen. Dann ist es aber weit bequemer und anschaulicher das Widerstandsmaafs als den Widerstand eines prismatischen Körpers aus dem Material, welches man als Einheit der Leitungsfähigkeit angenommen hat, zu definiren. Aufser diesen Gründen eignet sich das absolute Widerstandsmaafs auch noch aus dem Grunde nicht zur allgemeinen Verwendung, weil es unpraktisch klein ist, und nicht auf einer einfachen geometrischen Vorstellung beruht. So grofs daher auch der Werth des absoluten Widerstandsmaafses für manche Betrachtungen und Rechnungen ist, und so wichtig es ist, den Werth jedes andern gebräuchlichen Widerstandsmaafses in absoluten Einheiten zu kennen, so mufs man es doch als ganz unbrauchbar für ein allgemeines Grundmaafs des Leitungswiderstandes erklären. Hr. Matthiefsen beschränkt sich übrigens auch auf die Erklärung »das absolute Widerstandsmaafs sey das beste und werde es stets bleiben« ohne Gründe für diese Behauptung anzuführen oder Zahlen anzugeben, welche seine Darstellung vermittelst der Gold-Silber-Legirung ermöglichten. Er will vorläufig nur den Beweis führen, dafs Drähte, die aus der von ihm angegebenen Gold-Silber-Legirung gezogen wären, sich vorzugsweise zur genauen Reproduction von Widerstandsmaafsen und zur Anfertigung

von Widerstands-Etalons eigneten. Dieser Beweis ist ihm aber nach seinen eignen Zahlenwerthen durchaus nicht gelungen. Während z. B. seine weichen Drähte No. III die Leitungsfähigkeit 14,92 (die eines harten Silberdrahtes = 100 gesetzt) geben, hatten die weichen Drähte No. VII die mittlere Leitungsfähigkeit 15,16; es bestanden also Abweichungen von mehr wie $1\frac{1}{2}$ Proc.

Auch wenn man die am wenigsten harmonirenden Zahlen fortläfst, so erhält man doch in den meisten Fällen noch Differenzen, welche 0,01 nahe erreichen. Da nun gute Widerstandsmefsapparate ohne Schwierigkeit Messungen gestatten, welche bis auf 0,0001 übereinstimmen, so folgt schon aus den eigenen Angaben des Hrn. Matthiefsen, dafs sein Vorschlag durchaus verfehlt ist. Selbst wenn die Leitungsfähigkeit der Legirung stets vollkommen dieselbe und die Drähte völlig cylindrisch und homogen wären, so würden sich kleine Widerstände doch nicht mit Genauigkeit vermittelst derselben herstellen lassen, da in den Berührungsstellen der Drahtenden mit den Zuleitungsdrähten immer noch variabele Widerstände von wesentlicher Gröfse auftreten.

Die Einwände, welche Hr. Matthiefsen gegen die Anwendung des Quecksilbers als Maafs der Leitungsfähigkeit und zur Darstellung von Widerstands-Etalons erhebt, beruhen theilweise auf der irrigen Voraussetzung, dafs ich vorgeschlagen habe, die mit Quecksilber angefüllten Glasröhren als Widerstands-Etalons, welche in dauernder Benutzung bleiben sollen, zu verwenden. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Ich habe vorgeschlagen auf die von mir beschriebene Weise Widerstands-Etalons aus Neusilberdraht herzustellen, welche den Widerstand der vorgeschlagenen Quecksilbereinheit besitzen. Neusilber eignet sich zur Anfertigung von Widerstands-Etalons jedenfalls weit besser wie die kostbare Gold-Silber-Legirung, da sein Leitungsvermögen weit geringer ist und sich noch weniger bei Temperaturschwankungen verändert. Das von Halske und mir zur Anfertigung von Widerstands-Etalons und Scalen benutzte Neusilber hat nur eine Leitungsfähigkeit von 3,22

— die des Quecksilbers = 1 gesetzt — und sein Widerstand vergrößert sich durch Erwärmung um 1° C nur um 0,000272. Der Einwand des Hr. Matthiefsen, daſs man das Quecksilber häufig erneuern müsse, weil es durch die eintauchenden Kupferdrähte verunreinigt würde, kann daher wohl nicht als erheblich angesehen werden, da man sich der geringen Mühe des Füllens der Spiralröhren mit frisch gereinigtem Quecksilber dann leicht unterziehen kann, wenn man neue Etalons anfertigen oder alte controliren will. Ist man übrigens mit der von Hrn. Matthiefsen als ausreichend betrachteten Genauigkeit von 1 bis 2 Proc. zufrieden, so kann man auch ohne allen Nachtheil Platin- oder Eisendrähte anstatt der kupfernen als Zuleitungen benutzen, da der Uebergangswiderstand vom Quecksilber zum festen, nicht amalgamirten, Metall nur bei Messungen von gröfserer Schärfe in Betracht kommt. Daſs meine Methode aber wirklich ihren Zweck erfüllt, nämlich die directe Darstellung von Widerstands-Etalons bis zu jeder erforderlichen Genauigkeit gestattet, mögen die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Messungen beweisen, welche zu dem Behufe mit gröfster Sorgfalt angestellt wurden, um die von mir in Vorschlag gebrachte Einheit des Leitungswiderstandes, nämlich die eines Quecksilberfadens von 1^m Länge und 1^{mm} Querschnitt bei 0°, möglichst genau darzustellen. Die Glasröhren wurden absichtlich von sehr verschiedenem Durchmesser gewählt und mit Quecksilber aus verschiedenen Bezugsquellen, welches auf die angegebene Weise durch Erhitzung mit englischer Schwefelsäure gereinigt war, gefüllt.

Tabelle I.

No. der Normalröhre	r_0 Berechneter Widerstand des Normalrohrs bei 0°	a Ablesung des Brückendrahtes	Temperatur		w_0 Beobachteter Widerstand des Spiralrohrs		
			t	t_1	S_I	S_{II}	S_{III}
3	555,99	161,4	13,55	14,4	2886,48	»	»
7	1917,32	399,1	15,68	15,8	2886,45	»	»
3	555,99	384,45	14,85	16,15	»	889,48	»
7	1917,32	683	15,98	16,6	»	889,36	»
3	555,99	217,5	15,0	16,2	»	»	1998,0
7	1917,32	489,7	16,22	16,7	»	»	1997,22

Die Werthe der drei letzten mit w_0 überschriebenen Columnen sind berechnet nach der Formel

$$w_0 = r_0 \frac{(1000 - a)[1 + \alpha(t - t_1)]}{\alpha}.$$

Die Zahlen der mit t überschriebenen Columnen bezeichnen die Temperatur der geraden Normalröhren, t_1 die der zu vergleichenden Spiralröhren. Beide waren stets von bewegtem Wasser umgeben. Für α ist der Werth 0,001 anstatt des früher von mir angegebenen Werthes 0,00095 angenommen, wie später gerechtfertigt werden soll. Der Vergleich der gefundenen Widerstandswerthe der Spiralröhren zeigt, dafs die Summe der Beobachtungsfehler nur bei dem Spiralrohr S_{III} $\frac{1}{2}$ pro mille erreicht, dafs also bis zu dieser Gränze der Genauigkeit die Etalons zuverlässig sind. Sowohl die Normal- wie die Spiralröhren wurden vor dem Gebrauche mit frisch gereinigtem Quecksilber gefüllt. Es ist diefs. immer vortheilhaft, obschon vielfache Vergleichsversuche mich überzeugt haben, dafs sowohl der oxydirende Einflufs der Luft wie die Verunreinigung des Quecksilbers durch Auflösung von Kupfer nach achttägigem Gebrauche der gefüllten Glasröhren noch ohne allen Einflufs auf den Widerstand derselben geblieben waren[1]).

1) Da Hr. Matthiefsen die Schwierigkeit hervorhebt, sich vollkommen reines Quecksilber in hinreichender Menge zu beschaffen, so scheint er

Ich mufs hier den Vorwurf eines groben Irrthums, dessen mich Hr. Matthiefsen zeiht, entschieden ab und auf denselben zurückweisen. Hr. Matthiefsen sagt in der meine Arbeit behandelnden Anmerkung wörtlich: »da Spuren fremder Metalle (0,1 Proc. oder 0,2 Proc.) eine *Abnahme* in der Leitungsfähigkeit des reinen Quecksilbers verursachen, nicht wie Siemens sagt eine *Zunahme*.« Ich begreife wirklich nicht wie ein solcher, so leicht zu constatirender, qualitativer Irrthum sich hat einstellen können. Ich mufs meine Behauptung vollständig aufrecht erhalten in Bezug auf alle von mir in dieser Beziehung untersuchten Metalle wenigstens, nämlich Silber, Kupfer, Zinn und Zink.

Ich glaube mich sogar zu dem allgemeinen Ausspruch berechtigt, dafs die Leitungsfähigkeit flüssiger Metallgemische die der getrennt nebeneinander liegenden Einzelmetalle, in flüssigem Zustande und von derselben Temperatur, ist, und dafs der Grund der grofsen Verminderung der Leitungsfähigkeit starrer Legirungen nur im Erstarrungsprocesse selbst zu suchen ist. Die nachfolgenden Versuche werden zeigen, dafs diese Annahme wenigstens grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat.

dadurch die Behauptung aussprechen zu wollen, dafs er die von mir benutzte sehr einfache Reinigungsmethode des käuflichen Quecksilbers nicht für ausreichend hält. Zur Beseitigung dieses Zweifels war Hr. Dr. Quincke so gütig mir eine Quantität seines, von ihm selbst mit gröfster Vorsicht aus Quecksilberoxyd dargestellten, Quecksilbers zu einem vergleichenden Versuche zur Disposition zu stellen. Hr. Dr. Quincke überzeugte sich aber durch eigene Beobachtung, dafs *nicht die geringste Verschiedenheit* des Widerstandes einer meiner Spiralröhren zu erkennen war, als das darin befindliche gereinigte käufliche Quecksilber durch sein frisch gereinigtes chemisch reines Quecksilber ersetzt worden war. Die Leitungsfähigkeit beider konnte daher wenigstens nicht um 0,0001 verschieden seyn, da meine Instrumente eine solche Verschiedenheit noch sicher angeben.

Gleichzeitig überzeugte sich Hr. Dr. Quincke davon, dafs der Widerstand der Spirale *kleiner* wurde, als das Quecksilber mit etwas Kupferamalgam verunreinigt wurde, seine Leitungsfähigkeit sich also beträchtlich *vergröfserte*.

Der Widerstand eines mit reinem Quecksilber gefüllten Spiralrohrs ward auf gewöhnliche Weise mit dem eines ähnlichen Rohres verglichen. Darauf ward das reine Quecksilber aus dem Rohre entfernt und dieses mit Quecksilber gefüllt, in welchem Zink aufgelöst war. Nach der Bestimmung des Widerstandes wurde das im Rohr selbst befindliche Quecksilber sorgfältig aufgefangen und der Gehalt desselben an Zink durch Analyse bestimmt. Derselbe Versuch ward mit Quecksilber, welches weniger Zink enthielt, mehrfach wiederholt. In der nachfolgenden Tabelle enthalten die ersten beiden, mit t und t_1 überschriebenen Verticalspalten die Temperaturen der mit Wasser umgebenen Spiralröhren, die mit a bezeichnete die Ablesung, die mit w bezeichneten die aus den vorherigen Daten berechneten Widerstände des mit verunreinigtem Quecksilber gefüllten Spiralrohres, die folgenden den durch Analyse gefundenen Procentgehalt an Zink und die letzte die hieraus berechnete Leitungsfähigkeit des Zinks.

t	t_1	a	w	m	λ
18,3	18,8	492,6	1,0323	0	
20,1	20,5	357,5	0,7934	1,52	11,2
18,4	18,3	541,5	0,8464	0,76	12,7
20,3	20,6	529,8	0,8870	0,825	11,2

Die Berechnung der Leitungsfähigkeit des Zinks geschah nach der Formel

$$\lambda = \frac{100\sigma(W-w)}{s.m.w.} + 1,$$

in welcher W den Widerstand der mit reinem Quecksilber gefüllten Spirale, w den Widerstand des mit zinkhaltigem Quecksilber gefüllten Rohres, m den Procentgehalt an Zink, s das specifische Gewicht des Quecksilbers, σ das des Zinks bezeichnet. Die Formel ergiebt sich aus der Betrachtung, dafs das Verhältnifs des vom Zink erfüllten Theiles des Querschnittes des Rohres zum gesammten Querschnitt $= \frac{ms}{100\sigma}$ ist und dafs also, wenn q den Querschnitt

des gesammten Rohres, q_1 den des von Zink erfüllten bezeichnet

$$1)\ q : q_1 = 100\sigma : ms,$$

$$2)\ q_1\lambda + (q - q_1) = \frac{1}{w} \text{ und}$$

$$3)\ q = \frac{1}{W} \text{ ist.}$$

Für s und σ sind die Werthe 13,56 und 6,9 angenommen.

Die hier gefundene Leitungsfähigkeit des Zinks ist gröfser als die von Becquerel gefundene, 8,3, aber beträchtlich kleiner wie die von Matthiefsen beobachtete, nämlich 18. Letztere Angabe ist wohl als die zuverlässigere anzusehen, da Matthiefsen ausdrücklich angiebt chemisch reines Zink verwendet zu haben. Ist die der Rechnung zu Grunde liegende Annahme richtig, so müfste also flüssiges Zink bei gleicher Temperatur weit schlechter leiten wie festes. Versuche, die mit Zinn, Kupfer und Silber in ähnlicher Weise angestellt wurden, gaben dasselbe Resultat. Bei Kupfer und Silber fällt die Leitungsfähigkeit sogar verhältnifsmäfsig noch weit geringer aus, wie aus der nachstehenden Tabelle für Silber ersichtlich ist.

t	a	w	m	λ
15	602,65	0,6594	0	—
15	603,70	0,6565	0,044	8,8
15	607,9	0,6448	0,21	9,3
15	613,5	0,6301	0,53	7,8

Der Widerstand der Glasspirale ward hier mit einer Einheit aus Neusilberdraht verglichen. Der Silbergehalt ward aber nicht durch nachträgliche Analyse bestimmt, sondern aus der Zusammensetzung berechnet. Das specifische Gewicht des Silbers ist = 10,5 gesetzt. Um zu verhüten, dafs sich starres Amalgam in den angeblasenen Glasgefäfsen abschied, wie es bei langsamem Einströmen des Quecksilbers in das Glasrohr von geringem Querschnitt leicht eintritt, ward es vermittelst einer kleinen Pumpe unter kräftigem Druck hineingetrieben. Es ist allerdings möglich, dafs trotz dieser Vorsichtsmaafsregel der Silbergehalt des

GENERAL LIBRARY

im Rohre befindlichen Quecksilbers dennoch etwas geringer ausgefallen ist; es müfste dann aber die Leitungsfähigkeit des flüssigen Silbers noch kleiner ausfallen wie die Rechnung ergiebt. Sie wäre also noch kleiner im Verhältnifs zum flüssigen Zink, während sie 3 mal gröfser ist, wenn beide Metalle im starren Zustande sind.

Dafs der Widerstand einiger Metalle beim Uebergange aus dem starren in den flüssigen Zustand plötzlich zunimmt, hat Matthiefsen für Kalium und Natrium nachgewiesen[1]), doch reichen die verhältnifsmäfsig geringen Unterschiede, welche derselbe für diese Metalle fand, nicht aus, um die hier gefundenen grofsen Differenzen zu erklären. Um mir weitere Aufklärung hierüber zu verschaffen, füllte ich eine Glasspirale im Stearinbade mit reinem Zinn. Das Zinn schmolz nach meinem, nicht weiter controlirten, Quecksilberthermometer schon bei 224° C. und füllte das Glasrohr vollkommen. Nachdem ich das so gefüllte Glasrohr bis auf 280° erwärmt hatte, mafs ich seinen Widerstand, liefs es darauf langsam abkühlen, wobei das flüssige Stearin durch Einblasen von Luft in steter Bewegung erhalten wurde und wiederholte die Widerstandsmessungen, wenn die Temperatur sich einige Zeit constant erhalten hatte. In nachfolgender Tabelle sind diese Messungen zusammengestellt.

No.	a	t	w_t	$\frac{\Delta w_t}{\Delta t}$	α
1	639,6	280	389,22	—	
2	642,7	249	382,51	0,216	0,0026
3	647,05	226	373,21	0,404	0,0099
4	755,25	219,6	176,28	30,77	0,3772
5	767,5	183	157,48	0,514	0,0063
6	792,8	99,5	120,43	0,444	0,0054
7	802,65	66,5	106,8	0,413	0,0051
8	821,3	0	81,57	0,379	0,0046
9	817,15	13,9	87,07		

Die Zahlen der mit w_t überschriebenen Spalte sind nach der Formel

$$w_t = w_0 \frac{1000 - a}{a} - l$$

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 177.

berechnet, in welcher w_t den Widerstand des Rohres bei der Temperatur t, w_0 den Widerstand desselben bei 0°, a die Ablesung am Nonius des Brücken-Mefsinstrumentes und l den Widerstand der Zuleitungsdrähte zur Spirale bezeichnet. Letzterer betrug 111,95^{mm} oder kleine Einheiten[1]). Die Zahlen der Spalte a sind sämmtlich die Mittel aus zwei Messungen und zwar solcher, bei denen die beiden Brückenzweige durch einen widerstandslosen Commutator vertauscht waren. Messungen, bei welchen die Summe der beiden erhaltenen Ablesungen um mehr wie 0,5^{mm} von 1000 verschieden waren, wurden verworfen. Der Vergleichswiderstand ward durch Eis auf 0° erhalten. Mit Quecksilber gefüllt hatte die Spirale bei 0° den Widerstand 742,24. Die Leitungsfähigkeit des Zinks ist mithin $\frac{742,24}{81,51} = 9,1$. Die letzte Messung (9) ist eine am anderen Tage vorgenommene Control-Messung, nach welcher die Leitungsfähigkeit des Zinns ebenfalls = 9,1 wird. Aus den Zahlen der mit $\frac{\Delta w_t}{\Delta t}$ überschriebenen Spalte, welche die mittlere Widerstandszunahme für 1° zwischen den benachbarten Temperaturen enthält, ergiebt sich, dafs die Widerstandszunahme des starren Zinns mit der Annäherung an den Schmelzpunkt in steigender Progression wächst, dafs beim Uebergange über den Schmelzpunkt eine sprungweise Vergröfserung des Widerstandes eintritt, welche beinahe das $2\frac{1}{2}$fache des Widerstandes bei 0° erreicht, dafs bei weiterer Erhitzung des flüssigen Zinns die Widerstandszunahme sich allmählich wieder vermindert und etwa 45° über dem Schmelzpunkte nur noch ohngefähr halb so grofs ist wie in der Nähe des Gefrierpunktes. Dividirt man die Zahlen dieser Spalte durch den Widerstand bei 0°, also durch 81,57, so erhält man den Coëfficienten der Widerstandszunahme für die betreffenden Temperaturintervalle. Der Anblick der Zahlenwerthe, welche in der mit α bezeichneten Spalte zusammengestellt sind,

1) Als Widerstandsmaafs ist mithin $\frac{1}{1000}$ Einheit oder der Widerstand eines Würfels von 1^{mm} Seitenlänge angenommen.

zeigt dafs dieselben sich vom Schmelzpunkte an nach beiden Seiten einer Constante nähern. Es ist wahrscheinlich, dafs diese für festes Zinn mit dem von Arndtsen für andere einfache feste Metalle gefundenen Werthe übereinstimmt. Es liegt auch nahe, die für das flüssige Zinn gefundenen Werthe mit dem Coëfficienten des Quecksilbers zu vergleichen, doch fehlt einem solchen Vergleiche die bestimmte Grundlage, da das Quecksilber bei 0° flüssig ist, sein Widerstand bei dieser Temperatur, mit welchem die Widerstandszunahme durch den Coëfficienten α verglichen wird, mithin die durch das Flüssigwerden bewirkte Widerstandszunahme schon enthält. Dafs eine solche sprungweise Verminderung der Leitungsfähigkeit durch das Flüssigwerden der einfachen Metalle bei *allen* eintritt, ist wohl mit Bestimmtheit anzunehmen, da dieſs nicht nur bei den 3 hierauf untersuchten — Kalium, Natrium, Zinn — der Fall ist, sondern von mir auch bei in der Kälte starren Amalgamen und leichtflüssigen Legirungen beobachtet ist. Bei den letztgenannten ist der Sprung aber sehr viel kleiner wie beim Zinn — ein Verhalten welches den Legirungen überhaupt eigen zu seyn scheint und welches vielleicht die eigentliche Ursache der geringen Leitungsfähigkeit derselben bildet. Clausius machte schon darauf aufmerksam[1]), dafs der Leitungswiderstand aller reinen Metalle[2]) der absoluten Temperatur nahe proportional sey. In der That lassen sich die vorhandenen Differenzen aus kleinen Ungleichheiten des Leitungswiderstandes bei 0° in Folge von geringen Verunreinigungen und unvollkommener Weichheit der verglichenen Metalle vollständig erklären. Nur das Quecksilber machte eine entschiedene Ausnahme. Nach Analogie des Zinnes wird sich aber starres Quecksilber wahrscheinlich in hinreichendem Abstande vom Schmelzpunkte ebenfalls den anderen einfachen Metallen anschliefsen, die von Clausius bemerkte Thatsache daher alle reinen Metalle umfassen unter der Einschränkung, dafs

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 650.

2) Eisen ist stets kohlehaltig, kann also nicht als einfaches Metall betrachtet werden.

der Abstand vom Schmelzpunkte ausreichend grofs sey. Die Abweichungen in der Nähe des Schmelzpunktes lassen sich als eine allmähliche Einleitung und Vollendung des Schmelzprocesses auffassen. Es würde hiernach die Leitungsfähigkeit aller einfachen Metalle beim absoluten 0 Punkt der Temperatur unendlich grofs seyn oder der Leitungswiderstand wäre eine *die Temperatur begleitende und quantitativ direct von ihr abhängige* Erscheinung. Wäre es möglich diese Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur oder von der im Körper thätigen Wärmemenge, wie man wohl ohne wesentliche Abweichung von den Thatsachen sagen kann, auch über den Schmelzpunkt hinaus nachzuweisen, so liefse sich der Leitungswiderstand als eine reine Wärmeerscheinung auffassen, wodurch ein wichtiges neues Verbindungsglied zwischen den beiden Naturkräften — Wärme und Elektricität — gewonnen wäre. Leider liegen bisher noch zu wenig Untersuchungen über die latente Wärme der flüssigen Metalle, die Wärmecapacität derselben und ihre Veränderung mit der Temperatur, so wie auch über den Leitungswiderstand flüssiger und zu höheren Temperaturgraden erhitzter Metalle vor, um diesen vermutheten directen Zusammenhang nachweisen zu können.

Schliefslich füge ich noch zwei Versuchstabellen bei, welche den Beweis liefern, dafs die Widerstandszunahme sowohl bei Quecksilber wie bei Kupfer innerhalb des Gefrier- und Siedepunktes als constant zu betrachten ist. Das Quecksilber war destillirt und kurz vor dem Gebrauch unter einer Decke von englischer Schwefelsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure bei fortdauernder Bewegung erhitzt. Die beiden mit diesem Quecksilber gefüllten Spiralröhren wurden in mit Wasser gefüllte Glasgefäfse gesetzt, welche mit schlechten Wärmeleitern umgeben waren. Die Temperatur des einen Gefäfses wurde möglichst constant erhalten, während die des andern durch Wasserdampf, welcher hineingeleitet wurde, nach und nach erhitzt wurde. Die Temperatur wurde durch zwei Geisler'sche Ther-

mometer, welche $\frac{1}{10}$ Gradtheilung besafsen, abgelesen. Um sicher zu seyn, dafs die Temperatur der ganzen Wassermasse gleichmäfsig war, wurde dieselbe durch Einblasen von Luft in lebhafter Bewegung erhalten.

No.	t_1	t	a	w_t	Δt	Δw_t	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$
1	16,93	18,51	308,4	890,73	18,51	14,55	0,78
2	17,34	0	304,9	876,18			
3	17,85	28,59	310,5	899,73	28,59	23,55	0,82
4	18,05	27,79	310,3	898,69	27,79	22,51	0,81
5	18,2	42,24	313,35	911,55	14,45	12,86	0,89
6	18,2	41,14	313,10	910,49	13,35	11,80	0,88
7	18,2	40,49	312,8	909,23	12,70	10,54	0,82
8	18,45	59,59	316,8	926,24	19,10	17,01	0,89
9	18,5	57,14	316,3	924,10	16,65	14,87	0,89
10	18,55	55,29	315,9	922,40	14,80	13,17	0,89
11	18,5	97,44	324,7	960,45	42,15	38,05	0,90
12	18,8	97,14	324,6	960,01	41,85	37,61	0,90
						Gesammtmittel	0,86

Die mit t_1 überschriebene Spalte giebt die Temperatur des Vergleichswiderstandes, die mit t überschriebene, die auf die constante Temperatur 17,34 des Vergleichswiderstandes reducirte Temperatur der erwärmten Spirale. Der zu den Messungen der folgenden Tabelle benutzte Kupferdraht war etwa $\frac{1}{5}^{mm}$ dick mit Seide umsponnen und auf einen kleinen Rahmen von Hartgummi lose aufgewickelt. Die Enden des Drahtes waren an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche den Widerstand 11,9 hatten, während die Zuleitungen der Quecksilberspirale, welche diefsmal durch Eiswasser constant auf 0° erhalten wurde, nur 1,8 betrug. Der mit dem Kupferdraht umwickelte kleine Rahmen ward in ein mit wohl ausgekochtem Oel gefülltes Reagensglas gesteckt, welches seinerseits in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs tauchte. Das Thermometer reichte in den Rahmen hinein, war also von dem Drahte, dessen Temperatur bestimmt werden sollte, umgeben. Die Erhitzung des Wassers geschah auf die beschriebene Weise durch Wasserdampf. Durch Regulirung der Dampfbildung liefs sich die Temperatur im Reagensrohr lange Zeit vollständig constant erhalten.

Der Widerstand der als Vergleichswiderstand benutzten Quecksilberspirale war bei $0^\circ = 1997{,}5$.

No.	t_1	t	a	w_t	Δt	Δw_t	$\frac{\Delta w_t}{\Delta t}$
1	0	0,4	433,95	1520,8			
2	—	19,8	448,70	1615,94	19,4	95,14	4,90
3	—	38,1	462,15	1706,01	18,3	90,07	4,92
4	—	53,4	473,25	1783,96	15,3	77,95	5,09
5	—	67,4	482,90	1855,10	14,0	71,14	5,08
6	—	87,3	496,2	1954,24	19,9	99,14	4,98
7	—	19,8	448,70	1615,94			
8	—	49,9	471,00	1768,20	30,1	152,26	5,05
9	—	72,1	486,0	1878,49	22,2	110,29	4,97
10	—	91,4	498,2	1973,06	19,3	94,57	4,90
11	—	38,2	462,3	1708,43			
12	—	54,6	474,15	1790,83	16,4	82,40	5,02
13	—	70,3	484,7	1868,67	15,7	77,84	4,95
14	—	91,4	498,2	1973,06	21,1	104,39	4,94
						Gesammtmittel	4,98

Die mit $\frac{\Delta w}{\Delta t}$ überschriebene Zahlenreihe, welche durch Division der in gleicher Höhe stehenden Zahlen der beiden vorhergehenden Kolumnen erhalten sind und die Widerstandszunahme durch Erwärmung um einen Grad angiebt, sind in beiden Tabellen hinlänglich übereinstimmend und zeigen, dafs die Curve der Widerstandszunahme, sowohl bei Quecksilber wie bei Kupfer als gerade Linie anzunehmen ist. Dividirt man die mittlere Widerstandszunahme durch den Widerstand bei 0°, so erhält man den Coëfficienten α, welcher also für Quecksilber $= 0{,}000985$ und für Kupfer $= 0{,}00329$ ist.

Sowohl der von mir früher für Quecksilber angegebene Coëfficient 0,00095 wie namentlich der später von Hrn. Schröder van der Kolk [1]) mitgetheilte 0,0008 waren also zu klein. Dafs der für Kupfer gefundene Coëfficient 0,00329 so beträchtlich kleiner ist wie der von Arndtsen angegebene 0,0036 kann seinen Grund darin haben, dafs ich

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 452.

käufliches Kupfer von der Leitungsfähigkeit 46,7 benutzt habe, während völlig reines, durch Schmelzen galvanischen Kupfers unter Wasserstoff dargestelltes, die Leitungsfähigkeit 56,4 hatte. Was Hrn. Matthiefsen zu der am Schlusse seines oben erwähnten Aufsatzes gemachten Aeufserung: dafs die gewöhnliche Annahme, die Leitungfähigkeit des reinen wie käuflichen Kupfers ändere sich gleichmäfsig mit der Temperatur, »weit von der Wahrheit entfernt« sey, veranlafst hat, kann ich nicht beurtheilen, da derselbe diesen Ausspruch nicht auf mitgetheilte Versuche stützt.

VI. *Ueber die unterniobsauren Salze; von Heinr. Rose.*

Die Unterniobsäure zeigt, ungeachtet ihrer verschiedenen atomistischen Zusammensetzung, in ihrem Verhalten zu Basen die gröfste Aehnlichkeit mit der Tantal- und Niobsäure, so dafs es schwer ist, sie von diesen zu unterscheiden. Ich habe schon mehrmals bemerkt, dafs dieses Verhalten von einer Säure, der man eine ganz andere atomistische Zusammensetzung als den genannten zuschreiben mufs, ein ganz ungewöhnliches ist. Im Allgemeinen äufsert die Unterniobsäure jedoch eine gröfsere Aehnlichkeit mit der Niobsäure als mit der Tantalsäure, so dafs in dem Verhalten gegen mehrere Reagentien die Niobsäure, wie ich diefs schon mehrmals bemerkt habe, gleichsam in der Mitte steht zwischen der Tantal- und der Unterniobsäure.

Unterniobsäurehydrat.

Das Wasser in dem Hydrate scheint etwas fester gebunden zu seyn, als im Niobsäurehydrat.

Die meisten Versuche wurden mit dem Hydrate angestellt, das aus dem Chloride durch Zersetzung mit Wasser

erhalten worden war. Es zeigt das auf diese Weise erhaltene Hydrat beim Rothglühen dieselbe Feuererscheinung, wie das auf ähnliche Weise dargestellte Hydrat der Tantalsäure und der Niobsäure. Nur das Hydrat der Säure, welche mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, und also einer langen dunklen Rothglühhitze ausgesetzt gewesen ist, zeigt diese Feuererscheinung beim Glühen nicht.

Das Hydrat der Unterniobsäure, wenn es aus dem Chloride dargestellt worden ist, ist von sehr voluminöser Beschaffenheit, weit voluminöser, als die auf ähnliche Weise dargestellten Hydrate der Tantalsäure und der Niobsäure.

Die Resultate der verschiedenen Versuche über den Wassergehalt dieses Unterniobsäurehydrats, bei denen dasselbe bei 100° C. so lange getrocknet wurde, bis es keine Gewichtsverminderung mehr erlitt, sind folgende:

	I.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,98	18,15	92,44	18,24
Wasser	8,02	7,13	7,56	6,72
	100,00		100,00	

	III.	Sauerstoff	IV.	Sauerstoff
Unterniobsäure	90,55	17,86	92,12	18,17
Wasser	9,45	8,40	7,88	7,00
	100,00		100,00	

	V.	Sauerstoff	VI.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,34	18,22	92,68	18,29
Wasser	7,66	6,81	7,32	6,51
	100,00		100,00	

	VII.	Sauerstoff	VIII.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,82	18,31	91,30	18,01
Wasser	7,18	6,38	8,70	7,73
	100,00		100,00	

	IX.	Sauerstoff	X.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,38	18,03	92,50	18,25
Wasser	8,62	7,66	7,50	6,67
	100,00		100,00	

	XI.	Sauerstoff	XII.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,39	18,23	92,30	18,21
Wasser	7,61	6,76	7,70	6,84
	100,00		100,00	

	XIII.	Sauerstoff	XIV.	Sauerstoff
Unterniobsäure	93,31	18,41	93,95	18,54
Wasser	6,69	5,95	6,05	5,38
	100,00		100,00	

	XV.	Sauerstoff	XVI.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,20	18,19	92,39	18,23
Wasser	7,80	6,93	7,61	6,76
	100,00		100,00	

	XVII.	Sauerstoff	XVIII.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,60	18,27	92,54	18,26
Wasser	7,40	6,58	7,46	6,63
	100,00		100,00	

	XIX.	Sauerstoff	XX.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,63	18,28	92,71	18,29
Wasser	7,37	6,55	7,29	6,48
	100,00		100,00	

	XXI.	Sauerstoff	XXII.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,78	18,11	92,82	18,31
Wasser	8,22	7,31	7,18	6,38
	100,00		100,00	

	XXIII.	Sauerstoff	XXIV.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,24	18,20	92,32	18,21
Wasser	7,76	6,90	7,68	6,83
	100,00		100,00	

	XXV.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,75	18,10
Wasser	8,25	7,33
	100,00.	

Obgleich bei diesen vielen Bestimmungen der Wassergehalt nicht so abwechselnd gefunden wurde, wie beim Hydrate der Niobsäure, so ist es auch bei dem Hydrate der Unterniobsäure schwer die rationelle Zusammensetzung desselben zu bestimmen.

Es ist wahrscheinlich, dafs bei einer Temperatur von 100° C. noch etwas mehr als ein Atom Wasser von der Unterniobsäure gebunden wird, oder dafs bei dieser Temperatur dieses überschüssige Wasser sehr langsam und schwer fortgeht. Nimmt man diefs an, so ist dann wahrscheinlich das Hydrat der Unterniobsäure $\dot{H} + \ddot{N}b$, dessen berechnete Zusammensetzung im Hundert ist:

Unterniobsäure	93,11
Wasser	6,89
	100,00.

Einige der angeführten Zahlen nähern sich in der That dieser berechneten; meistens aber ist der Wassergehalt gröfser.

Erhöht man die Temperatur über 100° C., so geht fast alles Wasser noch vor dem Glühen, und vor dem Erscheinen des Feuerphänomens fort. Bei 150° C. betrug der Wasserverlust des Hydrats 4,47 Proc.; bei 200° 5,75 Proc.; bei 300° 7,80 Proc. und nach dem Glühen 8,43 Proc.

Das specifische Gewicht des Hydrats aus dem Unterniobchlorid wurde 4,303 gefunden. Nach dem Glühen hatte das Hydrat 7,37 Proc. Wasser verloren, und zeigte dann eine Dichtigkeit von 5,358. Ein anderer Theil derselben Säure zeigte nach dem Rothglühen das specifische Gewicht 5,456. Es ist diefs eine Dichtigkeit, wie ich sie sonst nicht bei der Unterniobsäure gefunden habe.

Wird die Unterniobsäure aus der Lösung der unterniobsauren Alkalien durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, so erhält man ein Hydrat, das beim Glühen dieselbe Feuererscheinung zeigt, wie das aus dem Chlorid erzeugte. Ein solches Hydrat fällt selbst wenn die Lösung kochend durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen wird. Das Hydrat wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser eine Silberoxydlösung nicht mehr trübte. Es mufs indessen wohl noch Chlorwasserstoffsäure enthalten haben, denn nach dem Glühen erlitt es noch eine neue Gewichtsverminderung, wenn es in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak ge-

glüht wurde. Durchs Glühen beim Zutritt der Luft zeigte es einen Gewichtsverlust von 8,46 Proc., mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, einen Verlust von 9,10 Proc.

Das Hydrat, welches man erhält, wenn man Unterniobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die geschmolzene Masse lange mit Wasser behandelt hat, ist diesem Hydrat sehr ähnlich zusammengesetzt, nur giebt es beim Glühen keine Feuererscheinung. Die ausgewaschene Säure wurde lange mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, damit gekocht und endlich filtrirt. Da sie milchicht durchs Filtrum ging, so wurde sie zuletzt mit einer sehr verdünnten Lösung von Chlorammonium ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° C. zeigte sie folgende Zusammensetzung:

	I.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,17	17,99	90,73	17,90
Wasser	8,83	7,85	9,27	8,25
	100,00		100,00	

Unterniobsaures Kali.

Das Hydrat der Unterniobsäure, selbst wenn es aus einer Säure bereitet ist, welche mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, löst sich nach dem Trocknen in einer Lösung von Kalihydrat vollständig auf. Auch von einer Lösung des kohlensauren Kali's wird dasselbe, doch nicht in sehr bedeutender Menge gelöst, wenn es mit derselben erhitzt und gekocht wird. Eine gröfsere Menge und fast alles löst sich in der Lösung des kohlensauren Kali's auf, wenn das Hydrat der Säure aus dem Chloride bereitet worden ist. Ein deutliches Brausen von entweichender Kohlensäure kann dabei nicht bemerkt werden.

Schmelzt man geglühte Unterniobsäure mit Kalihydrat, so erfolgt beim Schmelzen eine gänzliche Lösung. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sie sich darin vollständig auf; nur manchmal bleiben sehr geringe Mengen von Silber zurück.

Durchs Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Kali bei Rothglühhitze erhält man eine Masse, die gewöhnlich sich gänzlich in Wasser auflöst. Wenn eine zu geringe Hitze beim Schmelzen angewandt worden ist, kann vielleicht eine sehr geringe Menge der Unterniobsäure als saures Salz ungelöst bleiben.

Die Auflösungen der Unterniobsäure können in jeder Verdünnung gekocht werden, ohne dafs sich ein saures unlösliches Salz abscheidet. Man kann selbst die Lösung bis zur Trocknifs abdampfen; nach Behandlung mit Wasser erhält man wiederum eine vollständige Lösung.

Es ist mir nicht geglückt, ein unterniobsaures Kali im krystallisirten Zustande von einer bestimmten Zusammensetzung darzustellen.

Als ich durch eine Lösung von u terniobsaurem Kali in Kalihydrat Kohlensäuregas leitete, erhielt ich lange Zeit hindurch gar keine Fällung; endlich aber erfolgte ein voluminöser Niederschlag, der aber beim Auswaschen sich vollständig auflöste. Als aber diese Lösung mit der zuerst filtrirten Lösung des kohlensauren Kalis sich vermischte, wurde sie milchicht, aber beim Erhitzen wiederum klar. Zu einem geringen Volumen abgedampft, setzte sich ein krystallisirtes Salz ab, dafs von der Mutterlauge so gut es anging getrennt wurde. Es enthielt sehr viel kohlensaures Kali, das wahrscheinlich als Bicarbonat mit basisch unterniobsaurem Kali eine krystallinische Doppelverbindung bildete. Nach dem Trocknen und dem Glühen bei schwacher Rothglühhitze löste es sich noch, obgleich nicht ganz vollständig in heifsem Wasser auf. Die Lösung mit Schwefelsäure zersetzt gab nach dem Abdampfen durch Auflösung des dicken Niederschlags in der concentrirt gewordenen Säure einen dicken Syrup, der durch Verdünnung mit Wasser und Erhitzung die ganze Menge der Unterniobsäure absetzte. Ich erhielt nur 17,43 Proc. Unterniobsäure, aber 44,22 Proc. Kali; das Fehlende bestand in Kohlensäure und in Wasser. Der Glühverlust des bei 100° C. getrockneten Salzes betrug nur 7,46 Proc. Es scheint diefs eine

Verbindung zu seyn von einem basisch unterniobsaurem Kali, $3\dot{K} + \ddot{N}b$ und zwar von einem Atom desselben mit 3 At. Wasser, mit 4 At. Bicarbonat von Kali und 4 At. Wasser, doch würde eine genauere Untersuchung nöthig seyn, um diese Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen.

Eine zweite Verbindung von unterniobsaurem und kohlensaurem Kali erhielt ich, als ich Unterniobchlorid, welches längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen, mit einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelte. Es löste sich darin durchs Kochen bis auf einen geringen Rückstand auf; die heifse filtrirte Lösung trübte sich beim Erkalten, wurde aber durchs Erhitzen wiederum klar. Es wurde dann noch Kohlensäuregas hindurch geleitet, wodurch aber selbst nach langer Zeit kein Niederschlag entstand, und nach sehr langem Stehen ein geringer Absatz sich absonderte, der abfiltrirt wurde, beim Auswaschen sich aber löste. Die nun klare Flüssigkeit wurde abgedampft. Bei einer gewissen Concentration schied sich ein weifser Niederschlag ab, von dem nach dem Filtriren beim Auswaschen das Waschwasser etwas trübe ablief, und mit Säuren Kohlensäuregas entwickelte. Es wurde so lange mit dem Auswaschen fortgefahren, bis in dem Waschwasser keine sichtliche Kohlensäuregasentwicklung durch Säuren mehr wahr genommen werden konnte. Der Niederschlag selbst aber brauste noch mit Säuren, und löste sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Wasser zu einer klaren milchichten Flüssigkeit auf.

Nach dem Trocknen zeigte die Verbindung beim Glühen eine Feuererscheinung, und sah heifs sehr gelb aus, wurde aber wiederum weifs beim Erkalten. Beim stärkeren Erhitzen fing sie an zusammenzusintern und zu schmelzen; die geschmolzene Masse zerfiel im Wasser und löste sich nicht auf. Das Ganze wurde zu einem kleineren Volumen abgedampft, und durch Schwefelsäure zersetzt, die daraus viel Kohlensäure entwickelte. Durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak löste sich alles zu einem klaren Syrup auf. Es wurden bei zwei Untersuchungen

43,13 und 43,01 Proc. Unterniobsäure, so wie 26,36 und 24,69 Proc. Kali erhalten. Der Glühverlust der bei 100° C. getrockneten Verbindung betrug 27,45 Proc. und durch eine besondere Untersuchung wurden 16,62 Proc. Kohlensäure in der getrockneten Substanz gefunden. Hieraus geht hervor, dafs dieses Salz eine Verbindung von Bicarbonat von Kali mit einem sauren unterniobsauren Kali ist, vielleicht $2(\dot{K}+2\ddot{C}+\dot{H})+(\dot{K}+2\ddot{N}b+6\dot{H})$, doch gehört eine wiederholte Untersuchung dazu, um diese Zusammensetzung zu bestätigen. Jedenfalls unterscheidet sich diese Verbindung wesentlich von der vorigen, dafs in dieser saures, in jener basisches unterniobsaures Kali enthalten ist.

Es wurden einige Versuche angestellt, um die Menge der Kohlensäure, welche beim Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Kali verjagt wird, zu bestimmen.

I. 3,910 Grm. kohlensaures Kali mit 0,612 Grm. Unterniobsäure zusammengeschmolzen, verloren 0,289 Grm. Kohlensäure.

II. Aus 5,370 Grm. kohlensaurem Kali wurden durch 0,531 Grm. Unterniobsäure 0,258 Grm. Kohlensäure ausgetrieben.

Das Schmelzen wurde durch ein Gebläse bewirkt; die Unterniobsäure löst sich beim Schmelzen in dem kohlensauren Alkali leicht auf, und giebt eine vollkommen klare Flüssigkeit, die beim jedesmaligen Erstarren ein starkes Spratzen zeigt, wie dieſs auch beim Schmelzen der Niobsäure mit kohlensaurem Kali stattfindet.

Im ersten Versuch verhält sich der Sauerstoff der vertriebenen Kohlensäure zu dem der angewandten Niobsäure wie 210 : 121; im zweiten wie 188 : 105. Es bildet sich also wesentlich $3\dot{K}+\ddot{N}b$, oder das unterniobsaure Kali, welches ich in Verbindung mit Kalibicarbonat auf nassem Wege dargestellt hatte.

Unterniobsaures Natron.

Von allen Salzen der drei Säuren, der Tantalsäure, der Niobsäure und der Unterniobsäure kann das unterniobsaure

Natron am besten krystallisirt erhalten werden. Es ist auch das beständigste von allen, und zeigt bei den verschiedenen Bereitungen dieselbe Krystallform und Zusammensetzung; man mag die Säure angewendet haben, welche man unmittelbar aus den Columbiten von Bodenmais oder von Nordamerika durch Aufschliefsung mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten oder welche man aus dem Unterniobchlorid dargestellt hat.

Dessen ungeachtet ist die Darstellung des krystallisirten Salzes in so fern mit einigen Schwierigkeiten verbunden, als die Unterniobsäure mit Natron auch auflösliche saure Salze bildet, welche nicht so gut krystallisiren, und durch deren Einmengen das Salz eine gleichsam schleimige Beschaffenheit annimmt und der regelmäfsigen Krystallisation widersteht.

Man kann das Salz auf verschiedene Weise darstellen. Am reinsten und immer von derselben Beschaffenheit erhält man es, wenn man die Unterniobsäure oder ein saures unterniobsaures Natron oder das Hydrat der Säure im Silbertiegel mit Natronhydrat schmelzt. Man bekommt keine klare geschmolzene Masse, wie durchs Schmelzen mit Kalihydrat; es bildet sich ein unlöslicher Bodensatz, der in keinem Ueberschufs des Natronhydrats löslich ist. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Natronhydrat auflöst, in dessen Lösung das unterniobsaure Natron unauflöslich ist. Der ungelöste Rückstand löst sich aber vollständig in warmem Wasser auf; es bleibt bisweilen eine Spur von Silberoxyd ungelöst zurück. Wird nun die filtrirte Lösung des Salzes mit der vorher erhaltenen Lösung des Natronhydrats vermischt, so scheidet sich das Salz wiederum ab, und zwar in Krystallen, deren krystallinische Structur man oft schon durch die Lupe erkennen kann, wenn die Vermischung beider Flüssigkeiten mit vieler Sorgfalt geschah, immer aber, auch wenn man ein feines Pulver erhalten hat, durch das Mikroskop. Man filtrirt das pulverförmige Salz, wäscht es mit wenigem kalten Wasser ab und trocknet es an der Luft.

Auf ähnliche Weise erhält man das unterniobsaure Natron, wenn man das Hydrat der Säure mit einer Lösung von Natronhydrat erhitzt. Es löst sich darin zwar nicht auf, wenn man aber die überschüssige Natronlösung abfiltrirt, so ist das Unlösliche in heifsem Wasser löslich, und kann durch Abdampfen bei gelinder Wärme krystallinisch erhalten werden.

Man kann auch das neutrale unterniobsaure Natron erhalten, wenn man Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron schmelzt. Wenn man aber bei dieser Operation nicht eine bedeutende Hitze anwendet und dieselbe sehr lange einwirken läfst, so dafs nicht hinreichend Kohlensäure ausgetrieben worden ist, so erhält man lösliche saure Natronsalze der Unterniobsäure, welche beim Abdampfen Massen von schleimiger Beschaffenheit geben, welche die krystallinische Ausscheidung des neutralen Salzes verhindern. Man mufs so lange schmelzen, bis die geschmolzene Masse eine vollständig klare Flüssigkeit bildet und keine Blasen von entweichender Kohlensäure mehr zu bemerken sind. Es geschieht diefs daher am besten und sichersten, wenn man die Unterniobsäure mit dem kohlensauren Natron mit Hülfe eines Gebläses zusammenschmelzt.

Wenn man bei nicht so hoher Temperatur und nicht lange genug die Schmelzung hat stattfinden lassen, so erhält man neben dem sauren Salze doch oft noch das neutrale Salz im krystallinischen Zustande, wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser übergossen sehr lange stehen läfst. Man giefst dann die klare Lösung ab, die nur kohlensaures Natron und geringe Mengen von unterniobsaurem Natron enthält, giefst auf den Rückstand wieder Wasser, erhitzt und läfst wiederum das Ganze sehr lange stehen. Dann kann man aus der klaren filtrirten Lösung durch Abdampfen oft das neutrale Salz im krystallinischen Zustande erhalten.

Auf diese Weise kann man selbst unmittelbar aus den Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika durch Schmelzen derselben im sehr fein gepulverten Zustande mit

kohlensaurem Natron das neutrale Salz gewinnen. Aber diese Darstellung hat ihre Schwierigkeiten und glückt nicht immer, wenn auch die gehörige Hitze bei der Operation angewandt worden ist. Ich werde später bei der Zerlegung des Columbits davon ausführlicher reden. Aber schon Gehlen hat 1812 auf diese Weise das unterniobsaure Natron in krystallinischen Körnern erhalten [1]), und ich selbst habe grofse Mengen so dargestellt. Es ist indessen schwer, das Salz nach dieser Methode ganz frei von einem sehr kleinen Rückhalt von Eisen und Mangan zu erhalten.

Das neutrale unterniobsaure Natron kann mit verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren, namentlich mit 5 und 7 Atomen Wasser. Deshalb auch ist seine Auflöslichkeit im warmen und im kalten Wasser bei verschiedenen Versuchen verschieden gefunden worden. Ein Theil des Salzes löst sich in 75 bis 80 Theilen Wasser von 100° C. auf, aber auch oft erst in 103 Theilen von kochendem Wasser. Vom Wasser von 14° bis 20° C. werden 195 bei 200 Theile erfordert, um einen Theil des Salzes aufzulösen. Das neutrale unterniobsaure Natron ist also im Wasser leichter löslich, als das tantalsaure und das niobsaure Natron.

Die Analyse des Salzes geschieht leicht, indem man die Lösung desselben durch Schwefelsäure zersetzt, damit erhitzt, und die Unterniobsäure dadurch abscheidet. In der filtrirten Lösung kann das Natron als schwefelsaures Salz bestimmt werden.

Die quantitative Bestimmung der Unterniobsäure kann indessen sehr gut auch durch salpetersaures Quecksilberoxydul ausgeführt werden, dessen Lösung man zu der des unterniobsauren Natrons hinzufügt. Den Niederschlag des unterniobsauren Quecksilberoxyduls wäscht man darauf mit Wasser aus, zu dem einige Tropfen der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hinzugefügt worden sind. Nach dem Trocknen erhält man durchs Glühen die Unter-

1) Schweigger's Journ. für Chemie und Physik, Bd 6, S. 258.

niobsäure. Aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber, versetzt sie mit etwas Schwefelsäure und bestimmt das Natron als schwefelsaures Salz.

Das neutrale unterniobsaure Natron ist von völlig derselben Beschaffenheit, wenn es aus der Unterniobsäure dargestellt worden, welche man unmittelbar aus den Columbiten erhalten hat, als wenn man es aus der Säure bereitet hat, welche durch Zersetzung des Unterniobchlorids gewonnen worden ist.

Die Resultate von Analysen des Salzes aus einer Säure, die unmittelbar aus den Columbiten erhalten worden, und das zu sehr verschiedenen Zeiten dargestellt worden war, sind folgende:

	I.	Sauerst.	II.	Sauerst.	III.	Sauerst.
Unterniobsäure	59,80	11,80	61,84	12,20	60,81	12,00
Natron	15,64	4,01	16,29	4,18	15,66	4,02
Wasser (als Verlust)	24,56	21,33	21,87	19,44	23,53	20,92
	100,00		100,00		100,00	

Die Zusammensetzung des Salzes kann also durch $\dot{Na} + \ddot{\dot{N}}b + 5\dot{H}$ ausgedrückt werden, mit welcher Formel besonders die Zusammensetzung des Salzes III übereinstimmt. Die Salze wurden im lufttrocknen Zustande angewandt, in welchem sie nicht immer vollkommen dieselben Mengen von Wasser enthalten können.

Die Salze I und III waren dargestellt worden, indem das Hydrat der Unterniobsäure in einer Lösung von Natronhydrat gelöst wurde. Das Salz II wurde durchs Schmelzen der Säure mit Natronhydrat erhalten.

Das Salz, welches aus einer Säure dargestellt worden, die durch Zersetzung des Unterniobchlorids erhalten worden war, hatte folgende Zusammensetzung:

	I.	Sauerst.	II.	Sauerst.
Unterniobsäure	62,75	12,38	61,53	12,14
Natron	16,40	4,20	15,35	3,94
Wasser (als Verlust)	20,85	18,53	23,12	20,55
	100,00		100,00	

Dieses Salz war durch Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron erhalten worden. Auf diese Weise ist, wie ich schon oben bemerkt habe, das neutrale Salz am schwierigsten darzustellen.

Das neutrale unterniobsaure Natron mit 7 Atomen Wasser habe ich ebenfalls sowohl aus der Unterniobsäure dargestellt, welche aus den Columbiten unmittelbar erhalten, als auch aus der, welche aus dem Chloride bereitet worden war.

Das mit der Säure aus Columbit dargestellte Salz zeigte folgende Zusammensetzung im Hundert:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	56,94	11,23
Natron	14,51	3,72
Wasser (als Verlust)	28,55	25,38
	100,00.	

Die Zusammensetzung des Salzes ist also $\dot{Na} + \ddot{N}b + 7\dot{H}$.

Das Salz, welches aus der aus dem Unterniobchlorid erhaltenen Säure bereitet worden war, hatte folgende Zusammensetzung:

	I.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff
Unterniobsäure	54,05	10,66	54,04	10,66
Natron	14,54	3,73	14,25	3,66
Wasser (als Verlust)	31,41	27,92	31,71	28,27
	100,00		100,00	

Bei der Darstellung der Salze zu diesen Versuchen war die Unterniobsäure mit Natronhydrat geschmolzen worden; die geschmolzene Masse hatte ich darauf mit Wasser behandelt, die Lösung des überschüssigen Natrons abfiltrirt, das Salz aufgelöst, und die Lösung desselben mit der des Natronhydrats vermischt. Das gefällte neutrale Salz wurde

mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann so lange zwischen Fliefspapier gepreſst, bis dieſs nicht mehr davon befeuchtet wurde, worauf es der Analyse unterworfen wurde. Es enthielt daher unstreitig aufser dem Krystallwasser noch anhängendes Wasser.

Wird das lufttrockne unterniobsaure Natron einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, so verliert es den gröfsten Theil des Krystallwassers, behält aber wie das tantalsaure und niobsaure Natron einen Theil hartnäckig zurück. Es löst sich nach dem Erhitzen wiederum vollständig in Wasser auf, wodurch es sich wesentlich von dem tantalsauren und auch von dem niobsauren Natron unterscheidet.

Wird darauf das bei 100° C. getrocknete Salz geglüht, so verwandelt es sich in ein saures Salz und in Natronhydrat, welches letztere seinen Wassergehalt gegen Kohlensäure umtauscht, wenn diese hinzutreten kann, namentlich wenn das Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geschieht.

Es geht daher nicht an, dafs man den Wassergehalt des neutralen wasserhaltigen Salzes unmittelbar durchs Glühen durch den Verlust bestimmt; und zwar ebenso wenig wie bei dem tantalsauren und niobsauren Natron.

Das Salz II mit 5 At. Wasser (S. 117) bis zu 100° C. erhitzt, verlor 18,56 Proc. Wasser oder $\frac{4}{5}$ vom ganzen Wassergehalte. Von den fünf Atomen Wasser des Salzes blieb also ein Atom bei 100° C. zurück. Als das getrocknete Salz darauf geglüht wurde, verlor es nur 2,54 Proc., nahm aber an Gewicht zu, als das Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak fortgesetzt wurde. Durch das Glühen wird das Salz im Wasser unlöslich, durch welches nur kohlensaures Natron (oder Natronhydrat) ausgezogen wird.

Bei dem Salze mit 7 Atomen Wasser, welches aber noch anhängendes Wasser enthielt und das zu den beiden Versuchen S. 117 angewandt wurde, wurden durch eine Temperatur, welche oft höher war als 100° C., 28,36 Proc. und 27,94 Proc. Wasser ausgetrieben. Es ist daher mög-

lich, durch eine lange anhaltende Temperatur dem Salze noch mehr Wasser zu entziehen. Dennoch war das Salz nach dieser Erhitzung noch ganz im Wasser löslich.

Basisch unterniobsaures Natron.

Bei der Darstellung des neutralen Natronsalzes erhielt ich einst ein basisches Salz, welches folgende Zusammensetzung zeigte:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	46,88	9,25
Natron	16,02	4,11
Wasser (als Verlust)	37,10	32,98
	100,00.	

Es ist dieſs $4\dot{N}a + 3\ddot{N}b + 32\dot{H}$ oder vielmehr eine interessante Verbindung von neutralem unterniobsaurem Natron mit Natronhydrat $3(\dot{N}a\ddot{N}b + 7\dot{H}) + \dot{N}a\dot{H}^5$.

Wird dieses Salz bei sehr gelinder Rothglühhitze erhitzt, so verliert es 34,87 Proc. Wasser; wird aber die Hitze um etwas gesteigert, und wendet man namentlich nur für wenige Augenblicke das Gebläse an, so schmilzt das Salz und verliert den ganzen Wassergehalt. Es treibt dann beim Schmelzen die Unterniobsäure alles Wasser aus dem Natronhydrat, was nicht der Fall ist, wenn das neutrale Salz dem starken Rothglühen ausgesetzt wird, da dasselbe bei dieser Temperatur nicht schmilzt.

Wird das nur schwach geglühte Salz mit Wasser gekocht, so erhält man neben einem starken unlöslichen Rückstand eine trübe Lösung, welche aber durch Zusatz einer geringen Menge einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak klar wird. Die Menge des gewaschenen Rückstandes beträgt 52,05 Proc. vom ungeglühten Salze. Das Gelöste besteht in kohlensaurem Natron und enthält 13,15 Proc. davon oder 7,71 Proc. Natron. Der unlösliche Rückstand wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zerlegt. Er bestand aus 44,48 Proc. Unterniobsäure und aus 8,12 Proc. Natron. Durch diese Ana-

lyse ergiebt sich, dafs das ungeglühte Salz 15,83 Proc. Natron gegen 44,48 Proc. Unterniobsäure enthalten mufs, woraus folgt, dafs es noch etwas wasserhaltiger war, als das zur ersten Analyse angewandte.

Nehmen wir an, dafs durchs gelinde Rothglühen aus dem Salze der gröfste Theil des Wassers entfernt, und dafs die Hälfte des Natrongehalts in demselben dadurch in Natronhydrat (oder in kohlensaures Natron) verwandelt worden sey, so hat sich das Salz in ein saures unlösliches unterniobsaures Natron $2\dot{N}a + 3\ddot{\ddot{N}}b$ und in 2 Atome Natronhydrat verwandelt. Diefs ist indessen nicht ganz vollständig geschehen. Es ist etwas weniger Natronhydrat erzeugt worden, und das unlösliche saure unterniobsaure Natron zeigte bei der Analyse einen etwas gröfseren Natrongehalt. Wäre die Zersetzung durch gelindes Rothglühen so erfolgt, wie es angegeben worden, so müfste sich der Sauerstoff des Natrons zu dem der Unterniobsäure wie 2 : 9 verhalten; nach der Analyse aber verhält es sich wie 2 : 8,44.

Das Natronhydrat scheint gegen das neutrale unterniobsaure Natron eine Verwandtschaft zu zeigen, welche erst durch vieles Wasser aufgehoben werden kann. Wenn man daher die Lösung des neutralen Salzes durch eine Lösung von Natronhydrat fällt, so fällt zugleich mit dem Salze Natronhydrat, von dem noch etwas bei dem Salze bleibt, wenn es mit nicht zu vielem Wasser ausgewaschen wird. Ein solches durch Natronhydrat gefälltes Salz, das auf dem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen worden, und sodann durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet worden war, verlor bis zu 100° C. erhitzt 30,23 Proc., und durchs Glühen 32,78 Proc. Wasser. Es hatte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	51,57	10,17
Natron	14,18	3,64
Wasser (als Verlust)	34,25	30,44
	100,00.	

Es sind diefs ungefähr 14 Atome des neutralen Salzes gegen 1 Atom Natronhydrat; aber die Menge des Wassers ist noch etwas bedeutender, als in dem neutralen Salze und in dem Natronhydrat, wenn wir in diesem nur ein Atom Wasser annehmen.

Saures unterniobsaures Natron.

Die Unterniobsäure bildet mit dem Natron nicht nur unlösliche, sondern auch lösliche saure Salze.

Das auflösliche saure unterniobsaure Natron erhält man, wenn man die Säure mit kohlensaurem Natron bei einer nicht zu starken Hitze schmelzt. Behandelt man dann die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses das überschüssige kohlensaure Natron und Natronhydrat auf, und wenn beide von dem Rückstand getrennt werden, so ist dieser oft ganz im Wasser löslich.

Das lösliche saure Salz ist aber bei den verschiedenen Bereitungen, nach den verschiedenen Hitzgraden oder vielmehr nach der Dauer des Schmelzens verschieden zusammengesetzt. Je nachdem es weniger oder mehr Säure enthält kann nach dem vorsichtigen Abdampfen bis zur Trocknifs noch eine vollständige oder eine nur theilweise Lösung im Wasser erfolgen.

Ich habe mehrere von diesen sauren Verbindungen dargestellt, in der Absicht, sie von einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten. Ich werde die Resultate von mehreren Untersuchungen hier zusammenstellen.

Es wurde Unterniobsäure (aus dem Unterniobchlorid) mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Aus der geschmolzenen Masse wurde das überschüssige kohlensaure Natron durch Wasser entfernt, der Rückstand dann im Wasser gelöst, und die Lösung sehr lange aufbewahrt bis sie endlich zu einer undeutlichen Krystallisation anschofs, welche sich klar im Wasser namentlich im warmen auflöste.

Es wurden von dieser Menge zwei Analysen angestellt, die eine geschah vermittelst Schwefelsäure (I), bei der an-

dern wurde die Unterniobsäure vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls gefällt (II).

	I.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff
Unterniobsäure	58,88	11,62	59,20	11,68
Natron	12,33	3,16	13,11	3,36
Wasser	27,66	24,59	27,69	24,61
	98,87		100,00	

Die Natron-Bestimmung ist wohl bei der zweiten die richtigere. Bei der ersten Analyse wurde der Wassergehalt durchs Glühen bestimmt. Durchs Trocknen bei 100° C. verlor das Salz 22,93 Proc. Wasser und durchs Glühen dann noch 4,73 Proc. Durch den Glühverlust kann man bei den sauren Salzen den Wassergehalt wohl richtig bestimmen, weil bei ihnen durchs Glühen kein Natronhydrat entsteht; auch stimmt damit der Verlust bei der zweiten Analyse, der als Wasser angegeben ist, überein.

Das Verhältnifs des Sauerstoffs im Natron und in der Unterniobsäure ist in den beiden Analysen nur 1 : 3,73 und 1 : 3,5. Es deutet diefs auf kein Salz des Natrons mit der Unterniobsäure nach einem einfachen bestimmten Verhältnisse, wenn man es nicht allenfalls als eine Verbindung von $9\dot{N}a\ddot{N}b\dot{H}^7 + \ddot{N}b\dot{H}$ und als $6\dot{N}a\ddot{N}b\dot{H}^7 + \ddot{N}b\dot{H}$ betrachten will.

Ein krystallinisches Salz, das auf ähnliche Weise aus der Unterniobsäure, welche unmittelbar aus den Columbiten erhalten worden war, dargestellt worden war, zeigte bei der Untersuchung folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	58,55	11,55
Natron	10,65	2,73
Wasser	30,80	27,38
	100,00.	

Auch in dieser Verbindung ist kein sehr einfaches Verhältnifs zwischen dem Natron und der Unterniobsäure, wenn man sie nicht für $12\dot{N}a\ddot{N}b\dot{H}^7 + 5\ddot{N}b\dot{H}$ ansehen will, mit welcher Zusammensetztung der Wassergehalt nicht in Ueber-

einstimmung zu bringen ist, wenn man nicht in der Verbindung das Unterniobsäurehydrat $3\dot{H} + \ddot{N}b$ annehmen will.

Ein drittes saures unterniobsaures Natron wurde erhalten, als eine Unterniobsäure, welche unmittelbar aus dem Columbit durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak erhalten worden war, mit kohlensaurem Natron zusammen geschmelzt, und die erhaltene Masse wie gewöhnlich mit Wasser behandelt wurde. Es schied sich dadurch ein Rückstand von schleimiger Beschaffenheit ab, der sich aber nach der Trennung von der Lösung des kohlensauren Natrons vollständig im Wasser löste. Die Lösung wurde bis auf ein geringes Volumen abgedampft, das sich dabei ausscheidende Salz abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann zwischen Fliefspapier so lange gepreſst, bis dieses nicht mehr befeuchtet wurde.

Das so behandelte Salz löste sich vollständig im Wasser auf. Wurde es aber bei 100° C. getrocknet, und dann mit Wasser behandelt, so war die Auflösung keine vollständige; es blieb dann ein sehr geringer Rückstand, der sich auch durchs Erhitzen nicht löste.

Da das erhaltene Salz nach einem einfachen bestimmten Verhältnifs zusammengesetzt zu seyn schien, so wurde es mehrfachen Untersuchungen unterworfen.

Bis zu 100° C. erhitzt, verlor es in zwei verschiedenen Versuchen 25,73 und 26,37 Proc. Wasser. Wurde es darauf geglüht, so verlor es noch 5,86 Proc. Wasser.

Es wurden von dem Salze drei Analysen angestellt. Bei der ersten wurde das Salz erst bei 100° C. erhitzt, und dann geglüht, um den Wassergehalt zu bestimmen. Diefs konnte dadurch mit Genauigkeit geschehen, weil in dem sauren Salze kein Natronhydrat beim Glühen sich bildet, und daher alles Wasser vollständig ausgetrieben wird. Das geglühte Salz wurde dann durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zersetzt.

Bei der zweiten Analyse wurde das bis zu 100° C. erhitzte Salz, das sich nicht mehr ganz vollständig im Wasser

löste, in der Siedhitze durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Da das Salz vor dem Erhitzen bei 100° C. vollständig im Wasser löslich ist, so konnte bei der dritten Analyse aus der wässerigen Lösung die Unterniobsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt werden.

Die Resultate der Analysen stimmen nicht ganz vollkommen überein. Der Grund davon liegt theils wohl in den Schwierigkeiten der Untersuchung, theils aber ist wohl das nur gepreſste Salz nicht immer von ganz gleicher Zusammensetzung gewesen.

	I.	Sauerst.	II.	Sauerst.	III.	Sauerst.
Unterniobsäure	58,80	11,60	58,65	11,57	59,08	11,66
Natron	10,06	2,58	11,14	2,86	10,82	2,78
Wasser	31,59	28,02	30,21	26,85	30,10	26.75
	100,45		100,00		100,00	

In der ersten Analyse verhält sich der Sauerstoff des Natrons zu dem der Unterniobsäure wie 1 : 4,5. In den andern beiden Analysen ist dieſs nicht so der Fall, und es ist etwas mehr Natron vorhanden. Nehmen wir das Resultat der ersten Untersuchung als das richtige an, so ist das Verhältniſs des Natrons zur Säure ein ziemlich einfaches $2\dot{N}a + 3\ddot{N}b$. Der Wassergehalt ist indessen ein etwas ungewöhnlicher. Besteht die Verbindung aus neutralem unterniobsaurem Natron und aus Niobsäurehydrat, so müſsten im ersteren 7 Atome Wasser angenommen werden, und das Niobsäurehydrat müſste 8 Atome Wasser enthalten $2(\dot{N}a\ddot{N}b\dot{H}^7) + \ddot{N}b + 8\dot{H}$.

Da das neutrale unterniobsaure Natron stärker erhitzt werden kann, als das tantalsaure und das niobsaure Natron, ohne seine Löslichkeit im Wasser zu verlieren, so sind viele Untersuchungen angestellt worden, um die Verbindungen zu untersuchen, die durch Wasser aus dem unterniobsauren Natron ausgezogen werden, das vorher bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt worden war.

Ich habe schon angeführt, daſs wenn das unterniobsaure Natron bis zu 100° C. erhitzt worden, es sich noch voll-

ständig im Wasser löst. Wird es bis zu 160° C. erhitzt, und dann mit Wasser behandelt, so bleibt nur eine aufserordentlich geringe Menge eines unlöslichen Rückstandes. Nach einer Erhitzung bis 180° bis 200° C. ist auch noch der gröfste Theil des Salzes im heifsen Wasser auflöslich, und selbst nach der Erhitzung bei einer Temperatur von 300° C. löst sich noch etwas saures unterniobsaures Natron auf, obgleich der allergröfste Theil davon ungelöst zurückbleibt. Aus dem geglühten Salze indessen löst sich nur Natronhydrat oder kohlensaures Natron auf.

Es wurde eine gröfsere Menge des unterniobsauren Natrons bis zu einer Temperatur von 180° C. während 12 Stunden erhitzt. Das erhitzte Salz wurde darauf dreimal mit Wasser ausgekocht und jedesmal dazu ungefähr 150 Grm. Wasser verwendet.

Erster Auszug. — Nach dem ersten Auskochen mit Wasser klärte sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit, so dafs sie bald filtrirt werden konnte. Sie lief vollständig klar durchs Filtrum. Die filtrirte Flüssigkeit wurde bis zu einem geringen Volumen eingedampft. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Salz wurde mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen. Die Menge desselben war nicht bedeutend; es war aber frei von Kohlensäure.

Das lufttrockene Salz verlor durch Trocknen bei 100° C. 18,13 Proc. Wasser.

Durchs Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak erlitt das getrocknete Salz einen Gewichtsverlust von 5,75 Proc. Mit heifsem Wasser behandet, wurde aus der geglühten Verbindung etwas kohlensaures Natron ausgezogen. Die Zersetzung des Salzes geschah durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak. Das Resultat der Untersuchung des bei 100° C. getrockneten Salzes war folgendes:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	77,34	15,26
Natron	16,25	4,17
Wasser (als Verlust)	6,41	5,70
	100,00.	

Das Salz ist also ein saures unterniobsaures Natron, und es sind 9 Atome Natron gegen 11 Atome Unterniobsäure in demselben enthalten. Man kann es als eine Verbindung von $9\dot{N}a\ddot{N}b\dot{H} + 2\dot{H}\ddot{N}b$ betrachten.

Zweiter Auszug. — Das beim ersten Auszuge Ungelöste wurde wiederum längere Zeit mit ungefähr 150 Grm. Wasser gekocht. Das Ungelöste setzte sich jetzt bei weitem langsamer ab, als beim ersten Auszuge, und erst nach zwei Tagen liefs sich die Flüssigkeit vollkommen klar filtriren. Die filtrirte Flüssigkeit wurde bis zur Krystallisation abgedampft, und die sich ausgeschiedene krystallinische Masse mit etwas kaltem Wasser abgewaschen. Die Menge des erhaltenen Salzes war bei weitem beträchtlicher als die vom ersten Auszuge. Das Salz war frei von kohlensaurem Natron

Das Salz verlor bei 100° C. 33,26 Proc.; bei 200° C. 36,12 Proc.; bei 250° C. 36,33 Proc. und bei 300° C. 37,00 Proc.; beim Glühen darauf 37,35 Proc. am Gewicht. Als das Salz mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, und dann mit Wasser behandelt wurde, löste dieses kohlensaures Natron auf, das mit Chlorwasserstoffsäure behandelt eine sehr geringe Menge von Unterniobsäure absetzte. Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Salzes war im Hundert:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	72,54	14,31
Natron	18,68	4,82
Wasser	8,78	7,80
	100,00.	

Das Salz ist also neutrales unterniobsaures Natron. Es geht hieraus hervor, dafs, wenn das unterniobsaure Natron nach einem Erhitzen über 100° C. sehr lange Zeit mit Wasser in Berührung gewesen ist, dieses endlich neutrales Salz aus demselben auszieht. Dasselbe scheint auch der Fall zu seyn, wenn Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron bei Rothglühhitze geschmolzen, sodann durch Wasser der gröfste Theil des kohlensauren Natrons aus der ge-

schmolzenen Masse ausgezogen wird, und der Rückstand sehr lange Zeit mit Wasser in Berührung bleibt.

Das bei 100° C. getrocknete Salz enthielt mehr als ein Atom Wasser. Unstreitig war es wohl nicht lange genug jener Temperatur ausgesetzt gewesen.

Die unlösliche Verbindung, welche bei der Behandlung des in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglühten Salzes mit Wasser zurückblieb, bestand nach der Untersuchung im Hundert aus:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	81,20	16,02
Natron	17,60	4,51
	98,80.	

Es ist dieſs ein saures Salz, dessen empirische Zusammensetzung durch $6\dot{N}a + 7\ddot{N}b$ ausgedrückt werden kann.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes, das nach dem Trocknen vollständig im Wasser auflöslich war, vermittelst einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gab folgendes Resultat:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	72,27	14,36
Natron	19,12	4,91
Wasser	8,60	7,65
	100,00.	

Ich will hier noch bemerken, daſs das bei 100° C. getrocknete Salz auch noch durch Glühen vermittelst Chlorammoniums zerlegt wurde. Diese Art der Analyse glückt indessen nicht vollständig; ist nämlich bei dem Erhitzen mit Salmiak ein Theil des Salzes unzersetzt geblieben, so wird derselbe nach dem Glühen durch ein erneutes Glühen mit Salmiak schwer zersetzt. Wenn daher das Geglühte mit Wasser behandelt wird, so kann man nicht sicher seyn, daſs die ungelöst bleibende Unterniobsäure nicht noch etwas Natron enthalte. Sie muſs daher mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zusammengeschmolzen werden, wodurch die Untersuchung erschwert wird.

Dritter Auszug. — Der nach dem zweiten Auszug mit Wasser zurückgebliebene Rückstand wurde zum dritten Male mit Wasser ausgekocht. Jetzt aber setzte sich das Ungelöste nicht mehr ab, sondern es bildete mit der Flüssigkeit eine Milch, die selbst nach einem Stehen von 4 bis 5 Wochen keine vollständig klare Flüssigkeit gab und sich nur mühsam filtriren liefs. Die filtrirte Flüssigkeit wurde daher mit Alkohol versetzt, wodurch ein voluminöser Niederschlag entstand, der nach dem Filtriren mit Alkohol ausgewaschen wurde. In der getrennten Flüssigkeit war keine Unterniobsäure mehr enthalten.

Die Untersuchung der erhaltenen Verbindung konnte kein reines Resultat geben, denn sie war eine Mengung von dem im Wasser aufgelösten Salze und dem darin Suspendirten, welche gemeinschaftlich durch Alkohol gefällt worden waren. Es war daher auch eine saure Verbindung. Wurde dieselbe bei 100° C. getrocknet, und dann geglüht, zuletzt in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, so konnte Wasser aus dem Geglühten kein kohlensaures Natron ausziehen, wie überhaupt nicht bei den sauren Verbindungen der unterniobsauren Alkalien. Der Glühverlust, der 6,32 Proc. betrug, zeigte daher die richtige Menge des Wassers an. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	77,54	15,30
Natron	15,80	4,05
Wasser	6,32	5,62
	99,66.	

Die Verbindung hat merkwürdiger Weise die Zusammensetzung des Salzes vom ersten Auszuge, nämlich die: $9\dot{N}a + 11\ddot{N}b + 11\dot{H}$, und kann wie dieſs als $9\dot{N}a\ddot{N}b\dot{H} + 2\dot{H}\ddot{N}b$ angesehen werden.

Hätte das Suspendirte von dem wirklich im Wasser Aufgelösten getrennt werden können, so würde sich wahrscheinlich gezeigt haben, daſs dieses aus neutralem Salze besteht.

Wenn man durch die Lösung des krystallisirten unterniobsauren Natrons in Wasser von gewöhnlicher Temperatur einen Strom von *Kohlensäuregas* leitet, so erhält man in langer Zeit keine Fällung. Erst nach drei Tagen entstand eine geringe Trübung die durch achttägiges Hindurchleiten des Gases nur wenig sich vermehrte. Nachdem das Gas während 12 Tage durch die Lösung geströmt hatte, hatte sich scheinbar noch kein bedeutender Niederschlag gebildet. Als das Ganze 8 Tage hindurch gestanden hatte, fing der Niederschlag an sich abzusondern, und die darüber stehende Flüssigkeit wurde klar. Die Fällung war von so voluminöser Beschaffenheit, dafs sie, in der Flüssigkeit vertheilt, darin sehr lange suspendirt blieb, und derselben ein gelatinöses Ansehen mittheilte. Auch nach dem Filtriren und Auswaschen behielt sie diese gelatinöse Beschaffenheit. Das Auswaschen geschah mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keine Unterniobsäure, und wurde durch Schwefelsäure nicht getrübt. Die Kohlensäure hatte die Unterniobsäure daher vollständig aus der Lösung des Natronsalzes gefällt. Durchs Auswaschen löste sich nur eine sehr unbedeutende Menge des Niederschlags auf.

Wegen der gelatinösen Beschaffenheit des Niederschlags trocknete er nur aufserordentlich langsam, und behielt lange seine Durchscheinheit bei. Bei 100° getrocknet ähnelte er getrocknetem Eiweifs.

1,072 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags hinterliefsen nach dem Glühen einen Rückstand von 0,983 Grm. Beim ersten Erhitzen decrepitirte die Substanz aufserordentlich stark. Beim Glühen konnte keine Lichterscheinung bemerkt werden.

Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wurden aus der geglühten Verbindung 0,928 Grm. Unterniobsäure erhalten.

Die Zusammensetzung des sauren unterniobsauren Na-

trons, das aus der Lösung des neutralen Salzes durch Kohlensäuregas gefällt wurde, ist daher:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	86,57	17,07
Natron	5,13	1,31
Wasser	8,30	7,38
	100,00.	

Die Verbindung ist wohl $\dot{N}a + 4\ddot{N}b + 6\dot{H}$; sie enthält nach der Untersuchung etwas mehr Unterniobsäure, als nach dieser Formel erfordert wird.

Die Lösung der Unterniobsäure in Alkalien verhält sich gegen Kohlensäure ähnlich der alkalischen Lösung der Kieselsäure, aus welcher die Kieselsäure durch Kohlensäure eben so langsam abgeschieden wird.

Wenn man Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron schmelzt, und die Menge der verjagten Kohlensäure bestimmt, so ergiebt sich, dafs wie bei der Tantalsäure und bei der Niobsäure ein sehr basisches Salz entstanden ist. Aber bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, löst sich neutrales Salz neben Natronhydrat und überschüssigem kohlensaurem Natron auf.

Bei diesen Schmelzungen wurde, wie ich dieſs bei ähnlichen Versuchen immer gethan habe, zuerst in einem tarirten Platintiegel kohlensaures Natron geschmolzen, sodann gewogen, dann die Unterniobsäure darauf geschüttet, das Ganze wiederum gewogen, und nun dasselbe so lange zusammengeschmolzen, bis bei erneuten Wägungen kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Bei allen diesen Versuchen findet eine Ungenauigkeit statt, worauf ich erst später aufmerksam wurde. Erhitzt man nämlich nach dem Abwägen des kohlensauren Natrons und der metallischen Säure das Ganze sehr wenig, dafs es sehr schwach glüht, und nicht zum Schmelzen gebracht wird, so bemerkt man sonderbarer Weise eine Gewichtszunahme, wenn auch nur eine geringe.

Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar der, dafs das

kohlensaure Natron durchs Schmelzen eine sehr geringe Menge von Kohlensäure verliert[1]). Wird es dann mit der Säure schwach geglüht, so wird diese geringe Menge wieder aufgenommen, wodurch das Gewicht des Ganzen sich vermehrt, und ein Gewichtsverlust, und sogleich ein bedeutender, tritt erst ein, wenn das Ganze bis zum anfangenden Schmelzen gebracht worden ist.

Es ist daher zweckmäfsig, diese Versuche so einzurichten, dafs man, nachdem man die metallische Säure auf das kohlensaure Natron geschüttet hat, so lange schwach erhitzt, als noch eine kleine Gewichtsvermehrung bemerkt wird, und von dem nun erhaltenen Gewichte dann das nach dem mehrmaligen Schmelzen verminderte Gewicht der Masse abzieht. Wenn übrigens das kohlensaure Natron bei möglichst geringer Hitze geschmolzen worden, so verliert es nicht wahrnehmbar Kohlensäure.

Auch beim Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron bemerkt man, dafs das Gewicht der geschmolzenen Masse nur dann erst constant wird, wenn dieselbe eine klare Flüssigkeit bildet und keine Blasen mehr emporsteigen. Im Anfange des Schmelzens sieht man deutlich im geschmolzenen kohlensauren Natron eine ungelöste Masse, die sich durch wiederholtes Schmelzen vermindert und endlich ganz verschwindet. Man mufs bei wiederholten Schmelzungen das Geschmolzene rasch abkühlen, weil während des langsamen Erkaltens Kohlensäure wiederum aufgenommen werden kann.

Die meisten Schmelzungen der Unterniobsäure mit dem kohlensauren Natron wurden ohne Anwendung des Gebläses angestellt. Die Unterniobsäure schmilzt leichter mit dem kohlensauren Natron zusammen, als die Tantalsäure und die Niobsäure.

I. 2,0585 Grm. kohlensaures Natron mit 0,4675 Grm. Unterniobsäure zusammengeschmolzen veranlafsten eine Ent-

1) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 114.

wicklung von 0,216 Grm. Kohlensäure. Da aber das gemeinschaftliche Gewicht des kohlensauren Natrons und der Unterniobsäure im Anfange der Erhitzung um 0,007 Grm. zunahm, so war die Menge der entwichenen Kohlensäure wohl 0,223 Grm.

II. Aus 4,742 Grm. kohlensaurem Natron verjagten 0,930 Grm. Unterniobsäure 0,452 Grm. Kohlensäure, welche Zahl indessen zu 0,460 Grm. erhöht werden mufs, da das Gewicht der Masse sich um 0,008 Grm. beim Erhitzen vermehrte.

III. 3,895 Grm. kohlensaures Natron und 0,565 Grm. Unterniobsäure wogen nach einem oftmaligen Schmelzen 4,176 Grm. Die Menge der entwichenen Kohlensäure war indessen nicht 0,284 Grm. sondern 0,290 Grm.

IV. 4,013 Grm. kohlensaures Natron und 0,743 Grm. Unterniobsäure wogen nach dem Schmelzen 4,382 Grm. Das kohlensaure Natron war zuerst bei möglichst gelinder Hitze geschmolzen worden und defshalb fand bei geringer Erhitzung mit der Säure keine Gewichtsvermehrung statt.

V. Aus 5,252 Grm. kohlensaurem Natron wurden durch 0,656 Grm. Unterniobsäure 0,342 Grm. Kohlensäure ausgetrieben. Bei diesem Versuche war ein Gebläse angewandt worden, wodurch er in kurzer Zeit vollendet war.

VI. Durch 0,885 Grm. Unterniobsäure wurden aus 7,720 Grm. kohlensaurem Natron 0,342 Grm. Kohlensäure verjagt. Auch hierbei wurde das Gebläse zu Hülfe genommen.

VII. 3,500 Grm. kohlensaures Natron und 0,271 Grm. Unterniobsäure wogen nach oftmaligem Schmelzen 3,634 Grm.

VIII. 0,464 Grm. Unterniobsäure und 5,737 Grm. kohlensaures Natron wogen nach Austreibung der Kohlensäure 5,973 Grm.

IX. 2,976 Grm. kohlensaures Natron und 0,370 Grm. Unterniobsäure wogen 3,164 Grm. nach oftmaligem Schmelzen.

In diesen Versuchen wurde nur bei dem Versuch VI eine Unterniobsäure angewandt, welche unmittelbar aus den

Columbiten durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali dargestellt worden war. In den übrigen Versuchen, die zum Theil schon vor langer Zeit angestellt worden waren, wurde die Säure aus dem Chlorid benutzt. In den Versuchen I, II, V, VII, VIII und IX war das Unterniobchlorid aus der Säure des Columbits von Baiern bereitet worden, zu dem Versuche IV war dasselbe aus dem nordamerikanischen Columbit dargestellt und bei dem Versuche III aus dem Samarskit erhalten worden.

Der Sauerstoff der ausgetriebenen Kohlensäure verhält sich zu dem der angewandten Unterniobsäure folgendermafsen:

Versuche.	Sauerstoff in der angewandten Unterniobsäure.	Sauerstoff in der ausgetriebenen Kohlensäure.	Verhältnifs des Sauerstoffs der Unterniobsäure zu dem der Kohlensäure.
I	0,092	0,162	1 : 1,76
II	0,183	0,334	1 : 1,85
III	0,111	0,211	1 : 1,90
IV	0,146	0,272	1 : 1,86
V	0,129	0,249	1 : 1,93
VI	0,175	0,320	1 : 1,83
VII	0,053	0,100	1 : 1,90
VIII	0,091	0,166	1 : 1,82
IX	0,073	0,132	1 : 1,81

Man kann wohl annehmen, dafs wenn alle Fehler bei diesen Versuchen hätten vermieden werden können, die beiden Sauerstoffmengen sich wie 1 : 2 verhalten haben würden. Das unterniobsaure Natron, welches sich durch langes Zusammenschmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron bildet, ist daher von der Zusammensetzung $3\dot{N}a + \ddot{\ddot{N}}b$. Beim Behandeln mit Wasser zersetzt es sich in neutrales Salz, während 2 Atome Natronhydrat frei werden.

Die Verbindungen des Natrons mit der Unterniobsäure, welche man wohl annehmen kann, sind daher folgende:

1) $3\dot{N}a + \ddot{\ddot{N}}b$ durch langes Schmelzen der Säure mit kohlensaurem Natron erzeugt.

2) $4\dot{N}a + 3\ddot{\ddot{N}}b$.

3) $\dot{N}a + \ddot{\ddot{N}}b$, das neutrale Salz.

5) $2\dot{N}a + 3\ddot{\ddot{N}}b$, das einzige saure Salz von einem einfachen bestimmten Verhältnifs; die anderen sauren Salze sind Mengungen.

(Schlufs folgt.)

VII. *Ueber die Atomgewichte des Chroms, Arsens und Antimons; von F. Kessler.*

In einer, im 95. Bande dieser Annalen, Seite 204 bis 225 veröffentlichten Abhandlung habe ich, obgleich nicht durch die Ueberschrift angedeutet, so doch durch planmäfsig angestellte Versuche zu bestimmen gesucht: die Atomgewichte des Chroms, Arsens und Antimons. Indem ich damals, wie es mir jetzt scheint, diese Versuche nicht erschöpfend discutirt habe, beabsichtige ich in dem Folgenden zunächst eine eingehendere Besprechung einiger derselben zu liefern und sodann als Fortsetzung jener Arbeit überhaupt weitere, theils bestätigende, theils rectificirende Versuche mitzutheilen, welche sich nicht allein auf die Atomgewichte der genannten Stoffe, sondern auch auf einige, bisher nicht genauer studirte Reactionen von Verbindungen derselben beziehen. Namentlich aber lenke ich damit die Aufmerksamkeit auf das Atomgewicht des Antimons, welches von mir, nach den früheren Versuchen zu 123,7, darauf von Schneider[1]) zu 120,3, dann von Dexter[2]) zu 122,34 bestimmt wurde, und welches sich nun nach meinen späteren Versuchen als durch-

1) Pogg. Ann. Bd. 98, S. 293.

2) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 563.

aus übereinstimmend mit dem von Dexter gefundenen herausstellt.

Da es auffallend erscheinen könnte, dafs ich bei Anstellung meiner Versuche die der genannten Mitbearbeiter dieses Themas so wenig berücksichtigt habe — aber auch nur aus diesem Grunde bemerke ich im Voraus, dafs ich die meinigen sämmtlich im Sommer und Herbst 1855 im Laboratorium des Königl. Gewerbeinstituts zu Berlin ausgeführt habe.

Bei diesen Atomgewichtsbestimmungen, wie auch theilweise bei meinen früheren, verfuhr ich im Allgemeinen so, dafs ich die Mengen der sich zersetzen sollenden Stoffe vorher nahezu in dem erforderlichen Verhältnifs abwog und den nach erfolgter Reaction noch vorhandenen Uberschufs des einen oder andern in der Flüssigkeit durch zwei normirte Lösungen von zweifach chromsaurem Kali und von Eisenchlorür bestimmte. Das Verfahren war also nicht rein volumetrisch, sondern die Gewichtsanalyse und die volumetrische wurden hierbei in derselben Weise combinirt, wie es von Marignac mit so ausgezeichnetem Erfolge bei seinen Atomgewichtsbestimmungen des Chlors, Kaliums, Silbers u. s. w. geschehen ist. Ohne, bei der mangelhaften persönlichen Ausführung meiner Versuche, im mindesten einen Vergleich mit jenen beanspruchen zu wollen, darf ich es doch als einen Vortheil dieser Methode vor der Fällungsanalyse bezeichnen, dafs hierbei keine festen Substanzen sich bilden, welche wie selbst das Chlorsilber, kleine Mengen der aufgelösten aus der Flüssigkeit entfernen, wogegen ein Nachtheil allerdings in der Schwierigkeit besteht, das Ende der Reaction scharf zu beurtheilen.

Man bedient sich zu diesem Zwecke bekanntlich entweder eines in die Flüssigkeit gebrachten fremden Stoffes, an welchem eine Veränderung sichtbar wird, sobald die Reaction der Hauptstoffe vollendet ist; oder man nimmt, namentlich gegen das Ende der Reaction, welches man bei abgewogenen Mengen ungefähr schon kennt, einen verschwindend kleinen Theil der Flüssigkeit (Tropfen) heraus

und läfst diesen aufserhalb desselben auf eine dritte Substanz reagiren; oder endlich, man beurtheit ohne weiteres Einmischen noch Fortnehmen, allein nach einer Farbenänderung (auch Entstehen oder Vergehen einer Farbe) das Ende der Reaction.

Da für die Anwendung der erstgenannten Methode sich mir kein geeigneter Stoff darbot, indem die meisten entweder fast eben so leicht als arsenichte Säure und Antimonoxyd von Chromsäure oxydirt werden, so habe ich bei allen Versuchen die zweite angewendet; nämlich die zu untersuchende Flüssigkeit so lange mit der Chromsäurelösung vermischt, bis die vorherrschend gelbe und bleibende Färbung anzeigte, dafs keine reducirende Substanz mehr vorhanden sey, sodann Eisenchlorürlösung bis zum Eintreten und endlich wieder Chromsäurelösung bis zum Verschwinden der Fällung von Berlinerblau aus Kaliumeisencyanidlösung zugesetzt. Neben dieser aber habe ich, besonders bei den Versuchen über Antimon, auch noch die dritte Methode befolgt. Wenn nämlich der gröfste Theil des Antimonoxyds schon zu Säure durch chlorsaures Kali oxydirt ist, und daher die Menge der zur vollständigen Oxydation hinzuzufügenden Chromlösung gering, so läfst sich mit ziemlicher Schärfe der Moment bestimmen, wo die entschiedene blaugrüne Lösung des Chromoxyds durch Zusatz der nun nicht mehr reducirt werdenden und bekanntlich so stark färbenden Chromsäure den Uebergang nach gelbgrün zeigt. Eine vollständige Sicherheit gewährt dieses Verfahren noch durch folgendes Hülfsmittel: Ich behalte etwa den vierten Theil der zu behandelnden Flüssigkeit zurück, und setze diesen erst zu dem Rest, wenn hier der Farbenwechsel eingetreten ist. Sodann theile ich wieder in etwa gleiche Theile und setze zu dem einen so lange Chromsäurelösung, bis die Farbe desselben, verglichen mit der des andern, in gelbgrün übergegangen ist, vermische wieder und wiederhole diese Operationen so oft, bis auf Hinzufügung einer möglichst kleinen Quantität Chromsäurelösung der Farbenwechsel eintritt.

Nur die in Bezug auf Beleuchtung ungünstige Lage meines Arbeitslocales, veranlafste mich die Resultate dieses Verfahrens, wo ich es anwendete, mit »*vorläufig*« zu bezeichnen. Der Sicherheit wegen habe ich nach Erlangung derselben die Antimonflüssigkeiten immer mit soviel Chromsäurelösung versetzt, dafs sie entschieden gelb wurden, sodann mit Wasser verdünnt, und mit Eisenchlorür und Chromsäure titrirt. Das hierdurch erlangte Resultat, unter »*schliefslich*« angeführt, diente allein als Basis zur Berechnung.

Atomgewicht des Chroms.

Das Atomgewicht des zweifach chromsauren Kalis hatte ich durch die Versuche (1) bis (3) meiner früheren Arbeit zu 147,52 vorläufig bestimmt. Zu einer solchen Bestimmung wurde ich genöthigt durch die Bemerkung, dafs nicht, wie es das Atomgewicht des Chroms = 26,7 verlangt haben würde, beinahe gleiche Mengen arsenichter Säure und zweifach chromsaures Kali sich gegenseitig zerlegen, sondern dafs auf 100 Theile arsenichter Säure immer nur etwa 99 Theile des Chromsalzes verbraucht werden. Nach dieser *vorläufigen* Bestimmung richtete ich meine Normallösung von 0,00615 Grm. pro Cubikcentim. Gehalt an Chromsalz und indem ich zu der *endlichen* Bestimmung Chromsalz anwendete, welches, namentlich von seinem Feuchtigkeitsgehalte noch sorgfältiger als das erste befreit war, fand ich durch die Versuche (4) bis (9) meiner früheren Arbeit das Atomgewicht desselben von 147,16 bis 147,55 im Mittel: 147,32. Setzt man K = 39,12 (Marignac), so folgt daraus:

$$Cr = 26{,}1.$$

Es enthalten aber ferner auch die, noch nicht für die Atomgewichtsbestimmung des Chroms herangezogenen Versuchsreihen (10) bis (15) und (16) bis (27) Daten zu einer solchen. Der Unterschied derselben von den erstgenannten besteht darin, dafs dort eine Lösung von Eisenchlorür von immer gleich bleibender Menge, hier aber arsenichte Säure, in, von 1 bis 6 Grm. resp. 1 bis 10 Grm., steigenden Quantitäten, einerseits mit zweifach chromsaurem

Kali, anderseits mit chlorsaurem Kali verglichen wurde. Zur Offenlegung möglicher Fehler der Methode liefern also die beiden letzten Reihen noch mehr Gelegenheit als die erste.

Indem ich die drei ersten Spalten der früheren Reihe (10) bis (15), welche die Versuchsangaben enthalten, hier unter α. I bis VI noch einmal anführe, stelle ich in die vierte Spalte die Menge der Gramme, und in die fünfte die Menge der Theile zweifach chromsauren Kalis, welche auf 100 Theile der angewendeten arsenichten Säure verbraucht wurden.

Reihe α.

	Arsenichte Säure. Grm.	Zweifach chromsaures Kali. Grm.	Chromsalzlösung zu 0,00615 Grm. Salz. Cubikcentim.	Salz in Summa. Grm.	Theile des Salzes verbraucht auf 100 Theile arsenichter Säure.
I	1,0108	1	+0,4	1,0025	98,95
II	1,4055	1,4	—1,0	1,3939	98,94
III	2,0112	2	—0,9	1,9945	99,17
IV	2,8051	2,8	—3,8	2,7766	98,98
V	4,0007	4	—5,7	3,9640	99,08
VI	6,0061	5,9956	—6,6	5,9553	99,15.

Also 98,94 bis 99,17, im Mittel 99,04 Theile zweifach chromsaures Kali auf 100 Theile arsenichter Säure.

In der folgenden Reihe, β, I bis VII führe ich ebenso die drei ersten Spalten der früheren Versuche (16) bis (27) an und berechne die Zahlen der vierten Spalte, indem ich 147,32 Theile zweifach chromsaures Kali in der Oxydation aequivalent 122,57 : 2 Theilen chlorsauren Kalis setze, was jedenfalls nahezu richtig ist und wenn nicht genau, doch bei der verhältnifsmäfsig kleinen hinzugekommenen Menge des Chromsalzes eine verschwindend kleine Aenderung des Resultats herbeiführen würde.

Reihe β.

	Arsenichte Säure. Grm.	Chlorsaures Kali. Grm.	Chlorsalzlösung zu 0,00615 Grm. Salz. Cubikcentim.	Chlorsaures Kali in Summa. Grm.	Theile Chlorsaures Kali verbraucht auf 100 Theile arsenichter Säure.
I	2,5	1	+11,3	1,0289	41,156
II	2,5	1	+10,9	1,0279	41,116
III	1,407	0,5249	+21,4	0,5797	41,200
IV	2,4438	0,9972	+4,3	1,0082	41,255
V	1,0745	0,4015	+16,1	0,4427	41,201
VI	1,7955	0,708	+11,6	0,7377	41,086
VII	3,5569	1,4365	+11,3	1,4654	41,199
VIII	7,0103	2,8615	+11,1	2,8899	41,224
IX	5,006	2,0175	+17,2	2,0605	41,161
X	10,0127	4,05	+29,1	4,1245	41,193
XI	5,0147	2,0221	+16,2	2,0636	41,149
XII	10,0174	4,0607	+22,7	4,1188	41,126

Also 41,086 bis 41,255, im Mittel 41,173 Theile chlorsaures Kali auf 100 Theile arsenichter Säure.

Combinire ich zuerst, um die möglichst entfernten Werthe für das Atomgewicht des Chroms aus diesen beiden Reihen zu erhalten. *A*, die Resultate α min. mit β max., *B*, α max. mit β min. und sodann *M*, α Mittel mit β Mittel, so ergiebt sich:

	In der Oxydation sind aequivalent: Zweifach chromsaures Kali.	Chlorsaures Kali.	Atomgewicht des zweifach chromsauren Kalis.	Atomgewicht des Chroms.
A	98,94	41,255	146,98	25,93
B	99,17	41,086	147,92	26,40
M	99,04	41,173	147,42	26,15.

Die hier gefundene Mittelzahl, Cr = 26,15, stimmt also sehr genau mit der aus meinen beiden früheren Paralel-Reihen, mittelst Eisenchlorür sich ergebenden: 26,1 überein. Dafs sie aber überhaupt der Wahrheit viel näher liegt als die bis jetzt sehr allgemein angenommene: 26,7, dafür möchte noch sprechen ihre nähere Uebereinstimmung mit

den beiden, zwar ältesten, aber doch wohl besten Bestimmungen Anderer. Sowohl Peligot als Berlin [1]) durch die doppelte Analyse des chromsauren Silberoxyds, erhielten nämlich 1845 die Zahl 26,3, während später Moberg [2]) 26,7 bis 26,9, Lefort [3]) (von Berlin [4]) richtig berechnet) 26,5, Wildenstein [5]) 26,75 fanden. Die beiden letzten Analytiker nahmen aber, der eine als Ausgangs-, der andere als Endpunkt bei ihren Versuchen den chromsauren Baryt, aus kalihaltiger Lösung gefällt, von welchem Salze es in diesen beiden Fällen durchaus nicht erwiesen ward, dafs es nicht eben so bedeutende Mengen fixer Bestandtheile aus den Lösungen niederschlägt wie der ihm sehr ähnliche schwefelsaure Baryt. Die höchst wahrscheinliche Verunreinigung dieses Salzes mit Kali mufste aber, abgesehen von dem möglicherweise durch Glühen alkalisch gewordenen Chlorbarium Wildensteins das Atomgewicht des Chroms zu hoch ergeben. Die Bestimmung Mobergs aber stützt sich gar auf die Zusammensetzung eines Salzes, dessen Wassergehalt in der Luft zu- und im Exsiccator abnimmt, möchte also wohl nach beiden Seiten hin unsicher seyn.

Atomgewicht des Arsens.

Das Atomgewicht des Arsens hatte ich in meiner früheren Abhandlung aus den Versuchen (10) bis (15) zu 75,08, aus (16) bis (27) zu 75,24 berechnet. Bei der jetzigen Revision dieser Rechnungen habe ich aber gefunden, dafs in Folge eines Rechnungs-Fehlers aus den Nummern (10) und (11) die Atomgewichte der arsenichten Säure 99,02 und 99,03 nicht den Versuchsdaten entsprechen, sondern die richtigen Zahlen 99,2 und 99,3, oder genauer 99,23 und 99,26 sind. In Folge dieser Correction erhöht sich die erst-

1) Berzelius Lehrbuch der Chemie Aufl. 5, Bd. 3, S. 1206.
2) Journ. für prakt. Chem. Bd. 43, S. 114.
3) Ebendaselbst Bd. 51, S. 261.
4) Ebendaselbst Bd. 71, S. 191.
5) Ebendaselbst Bd. 59, S. 27.

gefundene Mittelzahl für As von 75,08 auf 75,15, differirt also nur noch um 0,09 von der zweiten.

Man könnte aber gegen diese Bestimmungen überhaupt den Einwurf machen, dafs ich überall die arsenichte Säure mittelst Kali in Lösung brachte, und diese Lösung bekanntlich allmählich Sauerstoff aus der Luft anziehe. Um die Gröfse dieser Fehlerquelle nach Zeit und Temperatur ungefähr zu ermitteln, stellte ich folgende vergleichende Versuche an:

Reihe γ.

I. 2,0376 Grm. arsenichte Säure, in Kali gelöst, die Lösung sogleich mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit einer Lösung von 2,044 Grm. zweifach chromsauren Kalis vermischt verbrauchten beim Titriren — 3,8 Cub. Cent. Chromsalzlösung. Also 100 Theile arsenichte Säure 99,17 Theile Chromsalz.

II. 2,04 Grm. arsenichte Säure, in Kali gelöst, die Lösung zwei Stunden in einem offenen Glase, im Wasserbad erhitzt, wobei sie mehrmals eintrocknete, dann angesäuert und mit 2,044 Grm. gelöstem Chlorsalz vermischt verbrauchten beim Titriren — 5,6 Cubikcentim. Chromsalzlösung. Also 100 Theile arsenichter Säure verbrauchten 98,51 Theile Chromsalz.

III. 2,0274 Grm. arsenichte Säure, in Kali gelöst, die Lösung einen Tag lang mit grofser Oberfläche der Luft ausgesetzt, sodann angesäuert und mit 2,046 Grm. gelöstem Chromsalz vermischt, verbrauchten beim Filtriren — 3,5 Cubikcentim. Chromsalzlösung. Also 100 Theile arsenichter Säure verbrauchten 98,80 Theile Chromsalz.

Aus der Vergleichung dieser drei Versuche läfst sich schliefsen, dafs die Oxydation der arsenichten Säure in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, in höherer Temperatur zwar schneller, vor sich geht, dafs aber, während einer Stunde und bei möglichst unbehindertem Zutritt der Luft (gegen die höchste Versuchszahl der Reihe α, 99,17 Proc. gehalten) höchstens $\frac{2}{3}$ Proc. arsenich-

ter Säure oxydirt werden. Demnach kann man wohl die, bei einer zwei Minuten dauernden Auflösung, im Kolben stattfindende Oxydation der arsenichten Säure vernachlässigen.

Um indessen auch einige von dieser kleinen Fehlerquelle ganz befreite Versuche anzustellen, löste ich die in Folgendem angeführten Mengen von arsenichter Säure in saurer Auflösung mit denen des Chromsalzes zusammen und titrirte sodann. Die Lösung enthielt bei I, II und III Schwefelsäure, bei IV Chlorwasserstoffsäure, bei V saures schwefelsaures Ammoniak.

Reihe δ.

	Arsenichte Säure. Grm.	Zweifach chromsaures Kali. Grm.	Chromsalzlösung zu 0,00615 Grm. Salz. Cubikcentim.	Salz in Summa. Grm.	Theile des Salzes verbraucht auf 100 Theile arsenichte Säure.
I	2	2	— 3	1,9815	99,08
II	1,5005	1,5012	— 2,4	1,4864	99,06
III	3,001	3,052	—12,7	2,9739	99,10
IV	0,9755	0,9955	— 4,9	0,9654	98,97
V	2,001	2	— 3,2	1,9803	98,97.

Die Mittelzahl ist 99,04, also genau gleich der aus der Versuchsreihe α sich ergebenden.

Verhalten der arsenichten Säure und der Chromsäure in alkalischer Lösung.

Zu der Auffindung des eigenthümlichen Verhaltens der arsenichten Säure gegen Chromsäure in alkalischer Lösung gab mir eine Reihe von Versuchen Veranlassung, welche ich zuerst anstellte um eine der Reihe β, wo chlorsaures Kali und arsenichte Säure in alkalischer Lösung zusammengebracht wurden, parallele hinzustellen. Indem sich hierbei jedoch keine genügende Uebereinstimmung, sondern vielmehr eine mit der absoluten Menge der Substanzen relativ zunehmende Menge von Chromsalz ergab, hielt ich mich, obgleich die Ursache des Fehlers nicht sofort erkennend, doch für berechtigt, an Stelle derselben die Versuchsreihe α

treten zu lassen, welche in sofern eigentlich der Reihe β mehr correspondirend war, als bei beiden dann erst eine Oxydation der arsenichten Säure in saurer Lösung eintrat. Denn chlorsaures Kali wird in alkalischer Lösung durch kein Reductionsmittel zu Chlorkalium reducirt, während beim Vermischen gleicher (Oxydations-) Aequivalente arsenichter Säure und chromsauren Kalis, in concentrirten Lösungen wenigstens, augenblicklich eine vollständige Reduction des letzteren einzutreten scheint.

Bei gleichzeitiger Auflösung der arsenichten Säure und des Chromsalzes in Kalilauge hatte sich nämlich ergeben:

Reihe ε.

	Arsenichte Säure. Grm.	Zweifach-chromsaures Kali Grm	Chromsalz-lösung zu 0,00615 Grm. Salz. Cubikcentim.	Chromsalz in Summa. Grm.	Theile Chromsalz verbraucht auf 100 Th. arsenichter Säure.
I	0,9157	0,9233	—3,8	0,8999	98,27
II	1,5182	1,4996	—0,6	1,4959	98,53
III	2,2018	2,2201	—8,2	2,1697	98,54
IV	3,2126	3,1996	—4,6	3,1713	98,71
V	4,5596	4,5718	—9,2	4,5152	99,03

Hierbei waren wohl die Mengen des zugesetzten Kalihydrats, nicht aber die des zur Auflösung verwendeten Wassers den Mengen der arsenichten Säure proportional, sondern da ich nicht sehr verschieden grofse Gefäfse benutzte, so wurde bei steigenden Mengen der Substanzen verhältnifsmäfsig weniger Wasser gebraucht. Es schien also bei steigender Concentration der Flüssigkeit das Verhältnifs zwischen den beiden reagirenden Stoffen sich demjenigen zu nähern, welches in sauren Flüssigkeiten constant ist.

Nachdem nun die inzwischen angestellte Versuchsreihe γ bereits bewiesen hatte, dafs der atmosphärische Sauerstoff auf die alkalische Lösung der arsenichten Säure von nicht so bedeutendem Einflufs sey, und auch bei einem anderen Versuche, wo ich Luft längere Zeit durch eine kalische Auflösung von Chromoxyd leitete, eine, quantitativ wenig-

stens nicht bemerkbare Menge desselben in Chromsäure übergeführt wurde, war es deutlich, dafs das Zusammenseyn von Chromsäure und arsenichter Säure eine wesentliche Bedingung der freiwilligen Oxydation sey. Ich vergröfserte daher in der folgenden Versuchsreihe absichtlich die, den Fehler bewirkenden Einflüsse durch allmählich steigende Verdünnung der Lösungen und verlängerte Berührung mit der Luft.

Bei den Hauptversuchen wurden die Substanzen für sich in gleichen Mengen verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösungen vermischt, sodann in, mit Papier bedeckten Bechergläsern stehen gelassen und nach der angegebenen Zeit angesäuert und titrirt. Aufserdem wurden mit den beiden Hauptversuchen V und VIII gleichzeitig noch zwei andere V*b* und VIII*b* angefangen, bei welchen die arsenichte Säure für sich in eben so viel verdünnter Kalilauge gelöst ward, als bei den Hauptversuchen für beide Stoffe zusammen angewendet worden, und unter sonst gleichen Bedingungen eben so lange der Luft ausgesetzt blieb. Sodann wurde dieselbe aber *erst* angesäuert und *nachher* mit der Lösung des Chromsalzes vermischt und titrirt.

Reihe ζ.

	Arsenichte Säure. Grm.	Zweifachchromsaures Kali. Grm.	Volum der Mischung. Liter.	Zeit der Berührung mit der Luft. Stunden.	Chromsäurelösung. Cubikcent.	Theile Chromsalz verbraucht auf 100 Th. ars. S.
I	2,001	2,0015	0,25	0	— 8,7	97,30
II	2	2	0,25	1	— 7,3	97,75
III	2	2	0,5	24	— 10,8	96,69
IV	2	2	0,5	24	— 5,9	98,17
V	2	2	0,5	24	— 15,0	95,39
VI	2	2	1	24	— 40,0	87,70
VII	2	2	1	48	— 71,0	78,17
VIII	2	2	1	72	— 78,8	75,73
			Volum der Lösung des $As O_3$ Liter.			
V*b*	2	2	0,5	24	— 3,4	98,95
VIII*b*	2	2	1	72	— 5,4	98,29

Durch Vergleichung dieser Resultate lassen sich leicht folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Oxydation der arsenichten Säure in alkalischer Lösung durch den atmosphärischen Sauerstoff wird in bedeutendem Grade dadurch befördert, dafs gleichzeitig eine Oxydation derselben durch Chromsäure erfolgt.

2. Je längere Zeit die Oxydation durch Chromsäure dauert, d. h. je verdünnter die Lösung ist, eine desto längere Zeit hindurch ist dem atmosphärischen Sauerstoff Gelegenheit geboten, oxydirend zu wirken, eine desto gröfsere Menge arsenichter Säure wird somit durch denselben oxydirt.

Um das Quantitative in diesen Vorgängen festzustellen müfsten selbstverständlich noch weitere, in mehreren Beziehungen die Bedingungen abändernde Versuche unternommen werden. Ich begnüge mich, hierdurch aufmerksam gemacht zu haben auf eine eigenthümliche, und, wie es mir scheint, noch nicht häufig beobachtete Classe von katalytischen Erscheinungen. In dem Verhalten der Chromsäure zu Zinnchlorür findet übrigens, wie Löwenthal [1]) beobachtet hat, etwas ganz Analoges statt.

Atomgewicht des Antimons.

Zur Aenderung des von Berzelius angenommenen Atomgewichts des Antimons: 129, wurde ich durch die volumetrische Analyse des weinsteinsauren Antimonoxyd-Kalis geführt. Indem ich eine, für das Arsen sich als genau erweisende Methode auf das Antimon anzuwenden versuchte und die Reactionen anscheinend in derselben Weise vor sich gingen, fand sich der Sauerstoffverbrauch des in dem Salze enthaltenen Antimonoxyds 4,805 bis 4,83, im Mittel 4,82 Theile auf 100 Theile des Salzes betragend. Hiernach würde das Atomgewicht des krystallisirten Salzes 331,9, und, wenn man in demselben ein Atom Krystallwasser annimt, das Atomgewicht des Antimons 119,8 betragen haben uud beinahe genau in arithmischer Reihe mit dem des Phosphors und Arsens stehen.

1) Journal für praktische Chemie, Bd 76, S. 484.

Die weiteren, direct auf die Atomgewichtsbestimmung des Metalls, mittelst einfacherer Verbindungen desselben zielenden Versuche ergaben indessen das Atomgewicht erheblich höher, zu 123,7.

Wenn ich es nachträglich noch unternehmen dürfte die Versuche mit gröfserer von denen mit geringerer Stimmfähigkeit zu sondern, so würde ich die Reihen (47) bis (51) und (64) bis (75), wo das Metall oder eine Verbindung desselben in concentrirten Säuren unter starker Gasentwicklung gelöst wurde, von einem möglichen Verluste an Antimon nicht freisprechen und es sehr erklärlich finden, wenn sie aus diesem Grunde ein zu *hohes* Atomgewicht des Metalls lieferten. Kein offenkundiger Fehler lag dagegen in den Reihen (52) bis (57), wo Metall mittelst eines Salzes von bestimmtem Sauerstoffgehalt und (58) bis (63), wo Oxyd ebenso in Antimonsäure übergeführt wurden, indem die Lösung in allen Fällen ohne Chlorentwicklung, welche übrigens das Atomgewicht fälschlich *erniedrigt* haben würde, geschah.

Dafs in der erstgenannten dieser beiden Reihen aber ebenfalls ein, das Atomgewicht *erhöhender*, Fehler vorhanden sey, bemerkte ich, als ich, in der Absicht, Antimon aus seinen Verbindungen vorläufig abzuscheiden, mich einer von Fresenius [1]) angegebenen Methode bedienen wollte, nach welcher Antimon durch Zinn gefällt, sodann erst mit Salzsäure und zuletzt mit Wasser gewaschen werden soll. Bei der Ausführung dieser Vorschrift zeigte sich bald, dafs, nachdem alles Zinnchlorür abgelaufen seyn mufste, die salzsaure Waschflüssigkeit des Antimons fortwährend die Chromlösung grün färbte, dafs also Antimon von (lufthaltiger oder mit der Luft in Berührung stehender) Salzsäure mit Leichtigkeit gelöst werde [2]).

1) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Aufl. 1, S. 275.

2) Dexter erhielt, unter sich sehr abweichende, Resultate bei den Versuchen das Atomgewicht des Metalls durch die Menge des aus salzsaurer Lösung niedergeschlagenen Goldes zu bestimmen. Indem das Atomgewicht sich dabei ebenfalls zu *hoch* ergab, so war die freiwillige

Diese Fehlerquelle mufste demnach bei meinen Versuchen (52) bis (57) zur Erhöhung des Atomgewichts mitgewirkt haben, und gab sich in ihrem ungefähren Umfange durch folgenden directen Versuch zu erkennen.

2,8645 Grm. Antimon und 2,2755 Grm. chlorsaures Kali wurden in Salzsäure gelöst, welche vorher durch einige hineingebrachte Stückchen Marmor von ihrem Luftgehalte befreit war, indem während der Lösung fortwährend Kohlensäure in den Hals des Kolbens geleitet wurde. Bei der Titrirung wurden 42,3 Cubikcentim. Chromlösung erfordert, wonach das Atomgewicht des Metalls sich gleich 122,75 ergeben würde.

Somit mufsten auch die mittelst Oxyd erlangten Resultate unrichtig seyn. Die Fehlerquelle lag hier aber nicht in der Methode sondern in der Verunreinigung des als nahezu rein betrachteten Oxydes mit Quantitäten fremder Stoffe, welche mir wegen der geringen, anfänglich zur qualitativen Untersuchung benutzten Mengen des Oxydes entgangen waren.

Indem ich 12,4 Grm. dieses Oxydes im Platintiegel mit erneuerten Mengen Chlorwasserstoffsäure erwärmte und dadurch dasselbe als Chlorid verflüchtete, fanden sich in dem Rückstande 0,022 Grm. Kieselsäure, und nachdem der Rest des Antimons durch Schwefelwasserstoff entfernt war, nach bekannten Methoden 0,0115 Grm. Eisenoxyd, 0,036 Grm. Kalkerde und 0,0185 Grm. Chlornatrium, welche Substanzen, wenn Kalk und Natron als kohlensaure Salze in dem Oxyde vorhanden waren, zusammen 0,93 Proc. des Ganzen betragen. Da diese Stoffe in der Oxydations- und Reductionsanalyse sämmtlich unwirksam sind, so erniedrigt sich, unter Berücksichtigung der Verunreinigung das mittelst der früheren Versuche (58) bis (63) gefundene Atomgewicht des Oxyds um 0,93 Proc.: das des Antimons aber auf 122,22 bis 122,83, im Mittel auf 122,36.

Oxydation des Metalls in Salzsäure höchst wahrscheinlich Ursache des Fehlers.

Ich hielt es indessen für nothwendig, ein reineres Antimonoxyd darzustellen. Indem Fällungsversuche nicht den gewünschten Erfolg hatten, so reinigte ich das zu den früheren Analysen benutzte Oxyd durch Sublimation in einem Strome trockner Kohlensäure. Diese wurde in einem, nach Art der pneumatischen Feuerzeuge construirten Apparate aus krystallisirtem zweifach kohlensaurem Natron und verdünnter destillirter Schwefelsäure entwickelt und durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Das Oxyd befand sich in einem Porcellanschiffchen, und dieses in einem kurzen gläsernen Verbrennungsrohr, welches da wo das Schiffchen lag und etwa einen Zoll beiderseits weiter mit einigen Lagen dünnen Kupferblechs umwickelt war, um namentlich bei der Heizung von unten ein Ansetzen von sublimirtem Oxyd in dem oberen Theile des Rohrs, ein Herabfliefsen desselben und die dadurch herbeigeführte Verunreinigung des sich stromabwärts sublimirenden Oxyds zu verhindern. Das Rohr wurde an der Stelle, wo das Schiffchen lag, durch eine Gaslampe, wie man sie zur organischen Elementaranalyse benutzt, erhitzt, während Kohlensäure darüber strömte. Im Inneren der Röhre, dicht hinter dem stromabwärts liegenden Ende des Kupferblechs setzte sich ein scharf begränzter Ring von farblosem Oxyd an, dessen Rand zwar an das Glas angeschmolzen war, dessen Mitte aber aus glänzenden farblosen Nadeln bestand, welche sich, nachdem das Rohr zwischen dem Schiffchen und dem Sublimat abgesprengt war, leicht durch Klopfen aus demselben entfernen liefsen. Nur diese reinen Krystalle, von welchen bei jeder Sublimation etwa 1,5 bis 2 Grm. erhalten wurden, benutzte ich zu den folgenden Versuchen, deren jeder, mit Ausnahme von V, wo zwei Sublimationen vereinigt wurden, mit einem Producte von besonderer Darstellung ausgeführt ist.

Indem diese Versuche in ganz derselben Weise wie die früheren[1]) namentlich mit chlorsaurem Kali, welches weder Spuren von Wasser noch von Chlorkalium enthielt, angestellt wurden und ich in der Einleitung bereits die Bedeu-

1) Pogg. Ann. Bd. 95, S. 220.

tung der unter *vorläufig* und *schliefslich* angeführten Titrir-Resultate erörtert habe, so führe ich hier nur die folgenden Ergebnisse an:

Reihe η.

	Antimonoxyd. Grm.	Chlorsaures Kali. Grm.	Chromlösung. Cubikcentim. vorläufig.	Chromlösung. Cubikcentim. schliefslich.	Berechnetes Atomgewicht des Antimons.
I	0,5072	0	—	+ 55,2	123,02
II	0,8929	0,221	+ 9	+ 9,6	124,58
III	1,7888	0,4527	+ 19	+ 19,2	121,67
IV	1,6523	0,4506	+ 4	+ 3,9	122,58
V	3,2998	0,8806	+ 16,5	+ 16,5	122,09
VI	1,3138	0,3492	+ 10,5	+ 10,2	122,31

Bei der Berechnung des mittleren Resultates dürfen jedoch ausgeschlossen werden: Versuch I, weil dieser mit dem ersten, einigermafsen gelungenen Sublimations-Producte angestellt war, und dieses sich so langsam in Chlorwasserstoffsäure löste, dafs eine Verunreinigung mit antimonsaurem Antimonoxyd vielleicht vorhanden war; Versuch II, weil das Oxyd sich mit Hinterlassung von einigen Flocken, deren Gewicht nicht bestimmt wurde, in Chlorwasserstoff löste, und hierbei also wohl etwas von dem, mit den Glasbestandtheilen verunreinigten Theile des Sublimats dazwischen gekommen war. Beide Versuche mufsten in Folge dessen ein zu hohes Resultat geben. Das Mittel der übrigen aber, welche zwischen 121,67 und 122,58 schwanken ist

$$Sb = 122{,}16.$$

Bei einer zweiten Reihe von Bestimmungen ging ich von metallischem Antimon aus, welches ich auf folgende Weise erhalten hatte: Ehe ich mich genöthigt sah, das Antimonoxyd durch Sublimation zu reinigen, hatte ich eine Reindarstellung desselben versucht, durch Einbringen einer Lösung von weinsteinsaurem Antimonoxyd-Ammoniak in überschüssiges kaustisches Ammoniak. Der Niederschlag, in Bezug auf dessen Verunreinigungen sich in den chemischen

Schriften keine bestimmten Angaben vorfinden, konnte möglicherweise reines Oxyd seyn. Da derselbe sich aber als weinsteinsäurehaltig erwies, so glühte ich die ganze Menge desselben in einem grofsen Porcellantiegel über einer Gasgebläselampe, und benutzte den unter einer starken Lage von Antimonoxyd abgeschiedenen Regulus des höchst reinen Metalls sowohl zu den nächstfolgenden Bestimmungen als später zur Darstellung des Antimonchlorids.

Indem die früheren Versuche, das Metall total zu Säure zu oxydiren, so fehlerhafte Resultate ergeben hatten, mufste ich nun einen Weg einschlagen, auf welchem das Metall vorläufig auf die Stufe des Oxyds gebracht und sodann durch eine gemessene Sauerstoffmenge in Säure verwandelt wurde, ohne dafs jedoch bei der Auflösung durch die Gasentwicklung ein Verlust stattfinden durfte.

Das Verhalten der hierbei in Anwendung kommenden Oxydationsstufen anderer Metalle mufs ich jedoch, weil darüber abweichende Angaben existiren, näher erörtern. Nach einer Angabe von Woulffe[1]) werden durch Zinnchlorür die Säuren des Arsens und die Oxyde des Antimons zu Metall reducirt, nach Streng dagegen sollen durch dasselbe Reagens Arsensäure gar nicht, Antimonsäure nur bis zu Oxyd reducirt werden. Nach meinen Versuchen aber werden concentrirte salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsenichter Säure durch Zinnchlorür in der Wärme zu Metall, unter gleichzeitigem Auftreten von Arsenwasserstoff reducirt. Antimonsäure reducirt sich unter gleichen Bedingungen zu Antimonoxyd; dieses aber wird in concentrirter salzsaurer Lösung, auch beim Kochen von überschüssigem Zinnchlorür *nicht* verändert[2]).

1) Gmelin's Handbuch der Chemie Aufl. 4, Bd. 3, S. 82.

2) Mittelst dieser Reaction läfst sich mit Leichtigkeit eine nicht gar zu unbedeutende Verunreinigung des Antimonoxyds durch arsenichte Säure entdecken. Das verschiedene Verhalten der beiden Metalle aber zu einer Trennung derselben von einander zu benutzen ist mir nicht geglückt, indem die vollständige Abscheidung des Arsens mit Verlust flüchtiger Verbindungen desselben wie des Antimons verknüpft und auch eine Wiederauflösung desselben bei der Filtration schwierig zu vermeiden war.

Die Lösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure zeigt aber beim Erwärmen bis nahe zum Kochen eine gelbe Färbung, welche nicht mehr eintritt, wenn man so viel Zinnchlorür hinzugesetzt hat, dafs alles Antimon sich auf der Stufe des Oxyds befindet, und eine Probe mit Quecksilberchlorid anzeigt, dafs neben Zinnchlorid auch Zinnchlorür in der Flüssigkeit vorhanden ist. Sodann aber läfst sich durch Zusatz von Quecksilberchlorid das überschüssige Zinnchlorür in Chlorid umwandeln, ohne die Oxydationsstufe des Antimons zu verändern. Bei der weiteren, zu messenden Oxydation des Antimonoxyds mufs dann freilich das Quecksilberchlorür durch Filtration getrennt werden.

Die Reinheit der in die Untersuchung hineingezogenen fremden Stoffe (das Zinnchlorür enthält wohl meistens Spuren von Eisen) hatte ich nur in soweit zu untersuchen, dafs ich eine gröfsere Menge von Zinnchlorür als bei diesen Bestimmungen zur Anwendung kam, durch einen Ueberschufs von Quecksilberchlorid zersetzte, und das Filtrat durch Titriren auf das Vorhandenseyn einer reducirenden oder oxydirenden Substanz untersuchte. Indem sich in dieser Beziehung die Flüssigkeit vollständig neutral verhielt, konnte ich unbedenklich in folgender Weise verfahren:

Die gewogene Menge Metall wurde mittelst Salzsäure und so viel (hier *nicht* gewogenem) chlorsauren Kali in Auflösung gebracht, dafs theilweise Chlorid, theilweise Superchlorid entstand. Sodann setzte ich allmählich eine concentrirte salzsaure Lösung von Zinnchlorür hinzu, bis durch das Nichteintreten der gelben Färbung beim Erhitzen der Ueberschufs des Reductionsmittels erkennbar war. Hierauf fügte ich eine concentrirte salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid im Ueberschufs hinzu und filtrirte die etwa auf das Doppelte mit Wasser verdünnte Flüssigkeit. Nachdem das erste Filtrat vollständig abgelaufen war, wurde mit demselben die in einem Kolben befindliche *abgewogene*, und zur totalen Oxydation des Antimonoxyds unzureichende Menge chlorsauren Kalis übergossen und die Reduction

desselben durch Erwärmen bewirkt. Der auf dem Filtrum befindliche Niederschlag von Quecksilberchlorür wurde ferner so lange mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschen, bis eine gröfsere Probe des Durchgelaufenen durch einige Tropfen aus der Burette zugesetzter Chromlösung (welche natürlich einen Theil der ganzen gemessenen Menge bildeten) eine bleibende gelbe Färbung erhielt. Sodann wurden die Flüssigkeiten vereinigt und wie bei der vorigen Versuchsreihe titrirt.

Reihe *θ*.

	Antimon. Grm.	Chlorsaures Kali. Grm.	Chromlösung. Cubikcentim. vorläufig.	schliefslich.	Berechnetes Atomgewicht des Antimons.
I	1,636	0,5	17,5	18,3	122,25
II	3,0825	0,95	30	30,2	122,61
III	4,5652	1,4106	46	45,5	122,16

Das mittlere Resultat dieser drei Versuche ist:

$$Sb = 122{,}34.$$

Ich hatte die Absicht die Versuche über Antimon durch eine doppelte Analyse des Chlorantimons zu beschliefsen, indem ich nämlich sowohl durch Silber die Menge des darin enthaltenen Chlors, als durch chlorsaures Kali und Titriren die Menge des Sauerstoffs bestimmen wollte, welche zur Ueberführung des Chlorids in Superchlorid erforderlich war. Als Material zur Bereitung des Chlorids wählte ich das Antimon, dessen Darstellung ich eben beschrieben habe und ein Quecksilberchlorid, von welchem 5 Grm., probeweise in einem Porcellantiegel verdampft keinen wägbaren Rückstand hinterliefsen. In Erwägung der Reinheit beider Substanzen hielt ich es für überflüssig das Antimonchlorid zu destilliren. Ich mengte daher einen Theil gepulvertes Antimon mit zwei Theilen Quecksilberchlorid, erhitzte nach dem Zusammenreiben das Gemenge in einem ausgetrockneten kleinen Kolben, bis ein Theil des über dem schnell sich bildenden Amalgam befindlichen Chlorantimons verdampft war und füllte, den Rest von dem Amalgam abgiefsend, denselben portionenweise in bereitgehaltene, vor-

her tarirte, verschliefsbare Glasgefäfse. Von den zwölf zur Analyse bestimmten Proben ging eine dadurch verloren, dafs ich den Chlorgehalt durch Auflösen in Weinsteinsäure und directe Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd zu bestimmen versuchte. Zweimal zwei Proben wurden zu den gröfseren, über 4 Grm. betragenden Mengen vereinigt: so dafs im Ganzen neun Versuche übrig blieben.

Bei den Titrirversuchen wurde die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung wie die des Antimonoxyds (Reihe η) behandelt.

Für die Gewichtsanalysen wurde die Rose'sche Methode befolgt. Die weinsteinsaure Lösung wurde mit Schwefelwasserstoffgas, welches durch zwei mit Wasser gefüllte Geifsler'sche (Kali) Apparate passirt war, gefällt, aus dem Filtrate durch schwefelsaures Kupferoxyd der Schwefelwasserstoff entfernt und aus der nochmals filtrirten und mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber niedergeschlagen und unter den bekannten Vorsichtsmaafsregeln geschmolzen und gewogen.

Reihe ι.

	Chlorantimon. Grm.	Chlors. Kali. Grm.	Zweifach chroms. Kali. Grm.	Chromlösung. Cubikcentim. vorläufig.	Chromlösung. Cubikcentim. schliefslich.	Verbrauchter Sauerstoff. Proc.	Berechnetes Atomgewicht des Antimon.
I	1,8576	—	0,5967	—	33,4	7,031	121,19
II	1,9118	0,3019	—	15,5	16,2	7,032	121,16
III	4,1235	0,6801	—	24,5	23,2	7,022	121,47

Reihe $\varkappa$.

	Chlorantimon. Grm.	Chlorsilber. Grm.	Chlorsilber. Proc.	Chlor. Proc.	Berechnetes Atomgewicht des Antimons.
I	1,8662	3,483	186,64	46,143	124,17
II	1,6832	3,141	186,61	46,137	124,20
III	2,7437	5,1115	186,30	46,060	124,57
IV	2,6798	5,0025	186,67	46,153	124,12
V	5,047	9,411	186,47	46,101	124,38
VI	3,8975	7,2585	186,24	46,044	124,67

Bei Berechnung der Resultate wurden die Atomgewichte: Cl = 35,46 Ag = 107,97 (Marignac) angenommen.

Indem nun die Differenz der Resultate der Reihe *ι* und der Reihe *κ* keine andere Ursache haben konnte, als eine Unreinheit des angewendeten Materials, so hatte ich ursprünglich die Absicht, die beiden Reihen durch andere, mit sorgfältiger dargestelltem (destillirtem) Chlorantimon zu ersetzen. Aeufsere Umstände nöthigten mich jedoch die Arbeit unmittelbar nach Beendigung dieser Versuche abzubrechen, und da ich bis jetzt verhindert war, dieselbe wieder aufzunehmen, so mufs ich, um, die beiden Reihen combinirend, eine Atomgewichtsberechnung des Antimons zu versuchen, auf die einzig wahrscheinliche Hypothese zurückgehen: dafs beim Zusammenreiben des Antimons mit dem Quecksilberchlorid, wobei schon eine Einwirkung stattfindet, die Masse Feuchtigkeit angezogen habe, dafs beim nachherigen Kochen Chlorwasserstoff verflüchtigt worden und in Folge dessen das zurückbleibende Chlorid mit *Oxyd* verunreinigt gewesen sey.

Die Reihe *ι* giebt den mittleren Sauerstoffverbrauch des Chlorids, im Mittel auf 7,028 Proc., die Reihe *κ* den Chlorgehalt im Mittel zu 46,106 Proc. an. Die Aequivalente dieser beiden Zahlen müfsten sich, wenn die angewandte Substanz rein gewesen wäre, wie 2 : 3 verhalten. Es ist aber $\frac{2}{3} \cdot \frac{35,46}{8} \cdot 46,106 = 6,934$ anstatt 7,028. Es waren also $\frac{3}{2}(7,028 - 6,934) = 0,141$ Proc. Sauerstoff in dem vom Chlor übrigen, mithin nur 53,894 — 0,141 = 53,753 Antimon vorhanden. Diese Menge von Metall war es also, welche 7,028 Theile Sauerstoff verbrauchte, um von Oxyd in Säure übergeführt zu werden, und hieraus ergiebt sich:

$$Sb = 122,37.$$

Die am weitesten von dieser Mittelzahl sich entfernenden Werthe erhalten wir, wenn wir das Minimum der Procente Sauerstoff von *ι* (III) mit dem Minimum der Procente Chlor von *κ* (VI) oder das Maximum von *ι* (II) mit dem Maxi-

mum von $\varkappa$ (IV) combiniren. Es ergiebt sich Sb = 122,49 bis 122,25.

Es haben also im Ganzen die Versuche über Antimon ergeben:

Reihe.	Material.	Anzahl d. stimmenden Versuche.	Atomgewicht des Antimons. Niedrigstens.	Höchstens.	Mittel.
η	Antimonoxyd	4	121,67	122,58	122,16
ϑ	Antimon	3	122,16	122,61	122,34
ι, $\varkappa$	Chlorantimon	3, 6	122,25	122,49	122,37

Obgleich nun die Resultate dieser Versuche, im Ganzen genommen sehr nahe mit den von Dexter gewonnenen übereinstimmen, so mufs ich doch gestehen, selbst durchaus nicht der festen Ueberzeugung zu seyn, dafs unsere Zahl, die um volle zwei Wasserstoffeinheiten höher ist als die von Schneider gefundene, der Wahrheit um vieles näher komme als diese. Jeder, welcher sich analytisch mit verschiedenen Antimonverbindungen beschäftigt hat, wird von sich wiederholen können, was Berzelius (1812) sagte: »Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so aufserordentlich schwer ist, constante Resultate zu erhalten gearbeitet«. Da es aber, vornehmlich in Erwägung der mannigfachen Fehlerquellen, welche noch in meinen eigenen Versuchen versteckt seyn mögen, durchaus unpassend wäre, mich in grundlosen Speculationen über die möglichen Fehler anderer, auf welche diese zum Theil selbst schon die Aufmerksamkeit gelenkt haben, zu ergehen, so möge es weiteren und gründlicheren Versuchen anheim gestellt bleiben, über diese sich widersprechenden Angaben verschiedener Methoden Aufklärung zu verschaffen. Jedenfalls aber glaube ich gezeigt zu haben, wie namentlich bei der Analyse des Chlorantimons die volumetrische Methode eine sehr scharfe Controle der auf anderen Wegen erlangten Resultate ermöglicht.

Danzig im April 1861.

VIII. *Untersuchung einer Methode, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten mit der Uhr zu bestimmen; von Dr. Mohr.*

Die Ausflufsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten hängt, abgesehen von allen molecularen Beziehungen, von der Druckhöhe, nicht aber von der Dichtigkeit der Flüssigkeit ab. Die absolute Geschwindigkeit des Ausflusses ist die eines freifallenden Körpers, der die Druckhöhe durchfallen hat, nach der bekannten Formel $v = \sqrt{2gs}$, wo v (*velocitas*) die Geschwindigkeit bezeichnet, g (*gravitas*) die Beschleunigung der Schwere, und s (*spatium*) der Fallraum.

Bei gleicher Druckhöhe sollte die Ausflufsgeschwindigkeit bei allen Flüssigkeiten gleich seyn, da eine Flüssigkeit, in dem Verhältnifs sie specifisch schwerer ist, also stärker drückt, auch durch ihre gröfsere Masse einen gröfseren Widerstand der Bewegung entgegenstellt. Die aus einer runden Oeffnung ausgeflossene Menge der Flüssigkeit ist ein Cylinder von dem Querschnitt der Ausflufsöffnung und von der Höhe, welche aus den beiden Factoren der Ausflufsgeschwindigkeit und der Zeit besteht. Unter ganz gleichen Verhältnissen sollten deshalb in gleicher Zeit gleiche Volumina von allen Flüssigkeiten ausfliefsen, und die absoluten Gewichte der einzelnen Flüssigkeiten würden sich verhalten wie die specifischen. Wollte man nun unter gleichen Verhältnissen verschiedene Flüssigkeiten gleich lang ausfliefsen lassen, so erhielte man im günstigen Falle nichts anderes als die gleichen Volumina, und müfste die Mengen wägen; dabei wäre aber nichts gewonnen, da man gleiche Volumina weit schärfer in eine Literflasche mit engem Halse abmessen kann. Läfst man aber gleiche Gewichte der Flüssigkeiten ausfliefsen, so müfsten sich die Auslaufszeiten umgekehrt wie die specifischen Gewichte verhalten. Ob diese Methode sich zu einer Anwendung eignete, konnte *a priori* nicht festgestellt werden; es war sogar nicht einmal wahr-

scheinlich, da moleculare Wirkungen sich bei der Bewegung des Ausfliefsens sicherlich geltend machen würden. Es kam also auf eine experimentelle Prüfung an.

Vor allen war nothwendig, dafs die Druckhöhe während des Ausfliefsens und bei dem Wechseln der Flüssigkeiten sich nicht im Mindesten ändern konnte, und deshalb wurde der Apparat so eingerichtet, dafs er weder bei dem Versuche, noch bei dem Wechsel der Flüssigkeit bewegt oder geöffnet werden mufste.

Eine gleiche Druckhöhe wird bekanntlich durch die Mariotte'sche Röhre leicht hervorgebracht.

Fig. 4 Taf. II stellt einen etwa 1 Liter haltenden Ballon mit Glashahn und gebogener Ausflufsspitze vor, um direct auf eine Waage ausfliefsen lassen zu können. Die obere Oeffnung war durch einen Kork verschlossen, durch welchen luftdicht die mit einem Trichter versehene Mariotte'sche Röhre und eine mit einer elastischen Klemme (Quetschhahn) geschlossene Röhre hindurchging.

Oeffnete man diese Klemme durch Quetschen, so konnte man durch den Trichter Flüssigkeit eingiefsen, ohne die Flasche zu öffnen oder nur zu bewegen. Die Druckhöhe ist der senkrechte Abstand zwischen dem untersten Ende der Luft einführenden Trichterröhre bis zur Ausflufsspitze. Die Ausflufsöffnung war etwa 1^{mm} weit. Man prüft den Apparat auf seine Dichtheit, wenn man den gläsernen Hahn öffnet und Flüssigkeit ausfliefsen läfst, bis Luftblasen durch die Trichterröhre eindringen. Schliefst man jetzt den Ausflufshahn, so mufs das Niveau der Flüssigkeit ganz unten in der Röhre stehen bleiben und darf selbst nach längerer Zeit nicht steigen. Die Ausflufszeiten werden mit einer guten Sekundenuhr beobachtet.

Auf einer Waage wurde ein Becherglas ins Gleichgewicht gebracht, dann die eine Seite mit 500 Grm. belastet, und der Hahn bei der vollkommen vorgerichteten Flasche mit einer vorher notirten Sekunde rasch vollgeöffnet. Um nicht vom Bewegen der Waage überrascht zu werden, wurden auf die Seite des Ausflusses etwa 20 Grm. als Wächter auf-

gelegt. Beim ersten Bewegen der Waage wurden diese weggenommen, dann die Sekundenuhr ans Ohr gehalten und beim ersten Bewegen des Zeigers an der Waage die Sekunde ausgesprochen und notirt. Zunächst wurde geprüft welche Uebereinstimmung die Resultate unter sich bei gleichem Volume hatten, indem eine Halbliter-Flasche mehrmals bis an die Marke volllaufen gelassen wurde. Alle Flüssigkeiten hatten die Temperatur von 12° R. Für den Auslauf von 500 CC. Wasser wurden beobachtet:

1) 402 Sek.
2) 402,5 »
3) 402,5 »

Da diese Uebereinstimmung befriedigend war, so wurde zu den Versuchen übergegangen. Es wurden drei Flüssigkeiten verwendet: 1) Destillirtes Wasser von 14° R., als Einheit genommen, 2) ein Brennspiritus von dem specifischen Gewichte 0,87315 und 3) eine Kochsalzlösung von dem specifischen Gewichte 1,19409. Diese specifische Gewichte wurden durch Auswägen einer 100 CC. Wasser haltenden Flasche bis auf Milligramme bestimmt.

1. Ausflufszeiten für gleiche Volumina (500 CC).

Wasser.	Weingeist.	Salzlösung.
1) 402 Sek.	1) 455,5 Sek.	1) 419 Sek.
2) 402,5 »	2) 449 »	2) 421 »
3) 402,5 »		

Hiermit war die Methode eigentlich schon verurtheilt. Diese Zahlen hätten der Theorie nach untereinander gleich seyn müssen. Die Differenzen betrugen an 53 Sekunden, während die Beobachtung nicht leicht über eine Sekunde irren konnte. Es geht daraus hervor, dafs der Weingeist die gröfste moleculare Einwirkung darbot, indem er am langsamsten ausfloſs. Es ist daraus zu schliefsen, dafs keine Flüssigkeit die nach der Theorie aus der Druckhöhe entspringende Ausflufsgeschwindigkeit besitzt, und dafs die Cohäsion der Flüssigkeit, so wie die Anziehung an die Wände des Gefäfses nothwendig die Ausflufsgeschwindigkeit vermindern und die Ausflufszeit verlängern müsse. Nun wur-

den die Ausflufszeiten für gleiche Gewichte (500 Grm.) mit der Waage gemessen.

Ausflufszeiten für gleiche Gewichte:

	1. Wasser.	2. Weingeist.	3. Salzlösung.
	413,5 Sek.	534 Sek.	352 Sek.
	413 »	524 »	353 »
	413,5 »	523 »	353 »
Mittel	413,33 Sek.	523,66 Sek.	352,66 Sek.

Zunächst ist es auffallend dafs die Ausflufszeiten für 500 CC. und 500 Grm. Wasser verschieden sind. Diefs mag seinen Grund darin haben, dafs die 500 CC. Flasche trocken geaicht war, bei den Versuchen aber nur ausgelaufen und noch feucht angewandt wurde, weil das Austrocknen zu viel Zeit in Anspruch genommen hätte: sodann wurde beim Bestimmen der Ausflufszeit für gleiche Gewichte gefunden, dafs beim Bewegen des Zeigers an der Waage schon 0,9 bis 1,1 Grm. Wasser zuviel ausgeflossen war, während in der 500 CC. Flasche die Marke streng eingehalten werden konnte. Der erste Umstand vermindert die Ausflufszeit für gleiche Volumina, und der zweite vermehrt die für gleiche Gewichte.

Nach der Theorie müfste das specifische Gewicht des Weingeistes $\frac{413,33}{523,66} = 0,789$ seyn; es war aber 0,87315, also sehr weit davon entfernt. Das specifische Gewicht der Salzlösung müfste $\frac{413,33}{352,66} = 1,172$ seyn; es war aber 1,19409, also ebenfalls ganz unbrauchbar. Es ergiebt sich aus diesen wenigen Versuchen, dafs man dafs specifische Gewicht von Flüssigkeiten nicht mit der Uhr bestimmen kann, da die molecularen Störungen die Resultate zu sehr beeinflussen. Dagegen liefse sich das Verfahren wohl dazu anwenden, aus dem Unterschiede des wirklichen und des so gefundenen specifischen Gewichts die Cohäsion der Flüssigkeiten zu bestimmen. Die störenden Kräfte sind zwei: 1) die Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wandungen des Gefäfses, wenigstens an der Ausflufsspitze. Dieselbe könnte durch capillare Röhren gemessen werden, 2) die Beweglichkeit der

Flüssigkeitsmolecüle unter sich. Ueber diese sind mir keine Untersuchungen bekannt. Die hierauf bezüglichen Versuche würden viel Zeit in Anspruch nehmen, und liegen mir auch sonst zu sehr aus dem Wege, weshalb ich meinen Antheil an dieser Frage gerne jedem Forscher zur Disposition stelle.

IX. *Die Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes in Flüssigkeiten suspendirter Niederschläge;*

von Dr. H. Fleck,

Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch medicinischen Academie in Dresden.

Zur Beantwortung einer Reihe chemisch physikalischer Fragen erschien es dem Verfasser Dieses von Wichtigkeit ein Verfahren zu besitzen, durch welches die Frage gelöst werde:

In welchem Dichtigkeitszustande befinden sich chemische Verbindungen im Momente ihrer Abscheidung?

Zur Stellung derselben wird man schon berechtigt, sobald man das Verhalten von Niederschlägen in Flüssigkeiten etwas näher in das Auge faſst. Die Schwierigkeit und Langsamkeit, mit welcher gewisse chemische Verbindungen, deren specifisches Gewicht im trocknen und festen Zustande oft ziemlich hoch erscheint, sich in den Fällungsflüssigkeiten abscheiden, die Leichtigkeit, mit welcher sie durch geringe Bewegung der Decantirgefäſse ihren Platz wechseln, in der Flüssigkeit sich erheben, um dann sich langsam wieder niederzuschlagen, spricht dafür, daſs die Dichtigkeit derselben in dem Zustande der Abscheidung eine geringere ist als die, in welcher wir den Körper im festen oder einfach getrockneten Zustande begegnen; auf diesen Dichtigkeitsunterschied wer-

den wir sehr häufig schon durch die Farbenänderung hingewiesen, welche gewisse Stoffe, ohne ihre chemische Zusammensetzung zu ändern, erfahren, sobald sie getrocknet oder geschmolzen werden: Rothes Dreifach-Schwefelantimon=SbS_3, durch Fällung einer Antimonchlorürlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten, geht beim Schmelzen in grauschwarzen, krystallisirten Schwefelspiefsglanz über; das schwarze Schwefelquecksilber liefert bei der Sublimation den schweren rothen Zinnober; weifses Chlorsilber liefert schon am Lichte eine bläuliche, dichtere Verbindung, deren Farbenänderung wohl nicht allein den auf der Oberfläche des Niederschlages statthabenden Reductionprocefs zugeschrieben werden dürfte; kohlensaurer Kalk, als voluminöser amorpher Niederschlag abgeschieden, geht beim längeren Stehen, noch schneller durch Erwärmen der Flüssigkeit, in krystallisirten Doppelspath über, wo, bei Anwendung eines Ueberschusses des Fällungsmittels, jedes Krystallkörnchen, unter dem Mikroskop betrachtet, die hemiëdrische Form der hexagonalen Doppelpyramide erkennen läfst. Ueber die Beziehungen, in welchen solche Molecularveränderung chemischer Verbindungen zu den chemischen Eigenschaften stehen, erlangen wir indefs erst einiges Licht, sobald es uns möglich wird, die oben ausgesprochene Frage auf experimentellem Wege zu beantworten. Nach einer Reihe vergeblicher Versuche und Berechnungen ist es dem Verfasser dieses gelungen, ein Verfahren in Anwendung zu bringen, welches zunächst dazu bestimmt ist, die Dichtigkeitszustände von in Fällungsflüssigkeiten suspendirten Niederschlägen kennen zu lernen. Schon die ersten damit angestellten Versuche lieferten so überraschende Resultate, dafs es dem Verfasser als Pflicht erscheint, die Methode zur Oeffentlichkeit gelangen zu lassen, damit es dem gröfseren chemischen Publikum möglich werde, auf der betretenen Bahn mit fortzuarbeiten und das unermefsliche Gebiet von experimentellen Forschungen, welches sich dadurch erschliefst, gleichzeitig bearbeiten zu helfen. Es mufs ohnedieſs Jedem, der ein solches Verfahren vorschlägt, daran

gelegen seyn, dasselbe auch von anderer competenter Seite geprüft und dessen Werth, sowie den der daraus hervorgehenden Resultate mehrseitig beurtheilt zu wissen.

Nach dem bekannten hydrostatischen Gesetze: *Jeder unlösliche feste Körper verdrängt, in Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit eingetaucht, ein seiner Masse entsprechendes Volumen und Gewicht des letzteren*, beantworten wir obige Frage, sobald wir

1) *das Gewicht* g eines gleichen Volumens Flüssigkeit sammt Niederschlag,
2) *das Gewicht* g_1 eines gleichen Volumens Flüssigkeit sammt Niederschlag (bei verändertem specifischem Gewicht des letzteren),
3) *das specifische Gewicht* s der ersten Flüssigkeit und
4) *das specifische Gewicht* s_1 der zweiten Flüssigkeit, in welche nach einander der Niederschlag übergeführt wird, und endlich
5) *das stets gleiche Volumen* v der Flüssigkeiten sammt Niederschlag durch das Experiment bestimmt haben.

Es schliefsen dann die bekannten Werthe

g die unbekannten Gewichte a der Flüssigkeit (vom specifischen Gewichte s) und x des darin vertheilten Niederschlages,

g_1 die unbekannten Gewichte a_1 der Flüssigkeit (vom specifischen Gewichte s_1) und x des darin vertheilten Niederschlages,

v das unbekannte Volumen α beider Flüssigkeiten und y des Niederschlages ein, so dafs

$$\begin{aligned} g &= a + x \\ g_1 &= a_1 + x \\ v &= \alpha + y \\ a &= s\alpha \\ a_1 &= s_1\alpha; \end{aligned}$$

dann ist aber auch $g = s\alpha + x \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I)$

und $g_1 = s_1\alpha + x \quad \ldots\ldots\ldots \quad (II)$

mithin $x = g - \alpha s_1 = g_1 - \alpha s_1$

und daraus

$$\alpha = \frac{g - g_1}{s - s_1}.$$

Ueberträgt man letzteren Werth in Formel (I) und (II), so wird

$$g = s\left(\frac{g - g_1}{s - s_1}\right) + x \quad \ldots \quad \text{(III)}$$

$$g_1 = s_1\left(\frac{g - g_1}{s - s_1}\right) + x \quad \ldots \quad \text{(IV)}.$$

Daraus berechnet sich x, das Gewicht des Niederschlages:

$$x = g - s\left(\frac{g - g_1}{s - s_1}\right) \quad \ldots \quad \text{(V)}$$

$$x = g_1 - s_1\left(\frac{g - g_1}{s - s_1}\right) \quad \ldots \quad \text{(VI)}.$$

Das Volumen des Niederschlages y ergiebt sich aus folgenden Formeln

$$v = \alpha + y = \frac{g - g_1}{s - s_1} + y$$

$$y = v - \frac{g - g_1}{s - s_1} \quad \ldots \quad \text{(VII)}.$$

Durch Division des Werthes y in x resultirt dann

$$d = \frac{g - s\left(\frac{g - g_1}{s - s_1}\right)}{v - \frac{g - g_1}{s - s_1}} = \frac{g - a}{v - a} = \frac{x}{y} \quad \ldots \quad \text{(VIII)}$$

das specifische Gewicht des Niederschlages.

Zur Auffindung der in den Formeln (I) bis (VIII) bestimmten Werthe wird in folgender Weise operirt:

Man normirt zunächst den Inhalt eines ungefähr 50 Cubikcentimeter Flüssigkeit haltenden Kölbchens mit flachem Boden auf eine nachher zu besprechende Weise und füllt, nachdem die Tara desselben durch wiederholte Austrocknung und Wägung möglichst genau festgestellt ist, aus einem Gefäfse, in welchem durch chemische Umsetzung ein Niederschlag erzeugt wurde, diesen sammt Flüssigkeit in das Kölbchen bis zu dem markirten, das Volumen ein für allemal feststellenden Punkte, trocknet das Gefäfs völlig ab und den nicht mit Flüssigkeit gefüllten Theil des Halses

vollständig aus und wägt Kolben mit Inhalt: nach Abzug des Kolbengewichtes von dem Gesammtgewicht erhält man g, das Gewicht der Flüssigkeit und des Niederschlages, $= a + x$. Sodann schliefst man das Gefäfs und überläfst es bis zur vollständigen Klärung der Flüssigkeit von dem sich darin abscheidenden Niederschlag, sich selbst. Hat sich letzterer vollständig abgelagert, so zieht man mittelst eines aus einer sehr dünnen, etwa 1 Millimeter im Durchmesser haltenden Glasröhre geformten Hebers die geklärte Flüssigkeit bis zu ungefähr $\frac{2}{3}$ ihres Volums ab und bestimmt in einem 15 bis 20 Cubikcentimeter fassenden Pyknometer das specifische Gewicht derselben $= s$. Auf den unter der im Kölbchen verbleibenden Flüssigkeit befindlichen Niederschlag und zu erstem gieſst man destillirtes Wasser, schüttelt längere Zeit gut um, damit die den Niederschlagmolecülen adhärirenden Flüssigkeitstheilchen gleichmäfsig vermischt werden, und überläfst wiederum das Kölbchen bis zur völligen Klärung des Inhaltes sich selbst, normirt dann das Volumen, trocknet gut ab und aus und wägt von Neuem. Das Gesammtgewicht *minus* der Kolbentara entspricht dem Werthe g_1: das ist das Gewicht der Flüssigkeit a_1 und des Niederschlages x. Man bestimmt dann, wie oben, das specifische Gewicht der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit von dem Werthe s_1 und besitzt nun alle die Werthe, welche dazu dienen, die noch Unbekanten α, x und y zu berechnen.

Das ganze Verfahren, so einfach es für den ersten Augenblick erscheint, schliefst, sabald nicht alle Vorsichtsmaafsregeln, wie sie bei Herstellung gleicher Flüssigkeitsvolumina und bei der Bestimmung specifischer Gewichte nothwendig erscheinen, auf das Genaueste beobachtet werden, eine Reihe von Fehlerquellen ein, liefert aber, sobald letztere vermieden werden, auch sehr zuverlässige Resultate. Zur Hervorhebung der Vorsichtsmaafsnahmen und zum vollständigen Verständnifs des oben kurzentwickelten Verfahrens lasse ich hier einige Versuche, wie ich solche angestellt, nach ihrem ganzen Verlauf in der Beschreibung folgen:

Es soll das specifische Gewicht des frisch gefällten Chlorsilbers bestimmt werden.

In einem etwas geräumigen Probirröhrchen wird eine concentrirte Höllensteinlösung mit Kochsalzlösung gefällt, die Flüssigkeit mit Salpetersäure schwach angesäuert und durch Einhüllen des Röhrchens in ein schwarzes Papier der Niederschlag vor den Einfluſs der directen Lichtstrahlen gesichert. Während dieser Zeit hat man das Kölbchen, in welches die Wägungen ausgeführt werden sollen, auf einem warmen Ofen oberflächlich getrocknet. Dieses Kölbchen, welches etwa 50—60 Cubikcentimeter Wasser faſst, hat einen Hals von beiläufig der doppelten Höhe des Kolbbauches; der Durchmesser des Halses darf im Lichte nicht mehr als 1 Centimeter betragen. Man senkt in den Kolben, der vor seinem Gebrauch mit destillirtem Wasser gehörig aus- und abgespült worden, nachdem er auf den Ofen oberflächlich ausgetrocknet, ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr und saugt durch dasselbe so lange, unter fortdauernder Erwärmung des Kolbens, trockne Luft ein, bis der Kolben nicht mehr an Gewicht abnimmt, also vollständig trocken gemacht ist. Die letzte Wägung entspricht der Tara des Kolbens. Ist dieser so weit vorbereitet, füllt man ihn mit ausgekochtem, destillirtem Wasser von bestimmter Temperatur und stellt das Volum desselben fest. Die Normirung desselben ist durch Einhaltung eines am Kolbenhals angebrachten Theilstriches nicht vollständig genau zu ermöglichen. Man beobachtet bei noch so genauer Ablesung immer Gewichtsdifferenzen von 5 bis 10 Millimeter, welche sich auf diese Weise nicht umgehen lassen. Aus diesem Grunde habe ich zu einem andern Verfahren schreiten müssen: Ich zog nämlich das Röhrenstück einer kleinen Glashohlkugel, wie solche von zerbrochenen Liebig'schen Kaliapparaten für die Elementaranalyse in jedem Laboratorium angetroffen werden, in eine sehr feine, gerade Spitze aus und setzte diese Kugel mit der Spitze nach unten auf den Kolbenhals (Fig. 5, Taf. II). Letztere saugt nun als Capillarröhre, so lange sie noch die in dem Kolben befind-

liche Flüssigkeit berührt, von letzterer, bis sie über ihr ausmündet, fortwährend ab. Die aufgesogenen Flüssigkeitstheilchen werden durch an die Spitze gehaltene Blättchen von Filtrirpapier weggezogen und durch Wiederholung des Eintauchens das Flüssigkeitsvolumen im Kolbenhals auf ein stets gleiches gebracht. Den noch feuchten Kolbenhals trocknet man mit, zu einer Rolle gedrehtem, Filtrirpapier aus und wägt dann den Kolben sammt Inhalt.

Das Gesammtgewicht beträgt 60,080 Grm.
Kolbentara 6,308 Grm.
53,772 Grm. Wasser von
+ 16,5° C.

Die Dichtigkeit des Wassers bei dieser Temperatur beträgt nach Kopp 0,99907, das Volumen obiger Wassermenge $= \frac{53,772}{0,99907} = 53,822 = v$. Ist so der Kolbeninhalt bestimmt, füllt man aus dem Probirröhrchen den Chlorsilberniederschlag sammt Flüssigkeit in den vorher entleerten Kolben, füllt bis zu $\frac{3}{4}$ der Kolbenhalshöhe Wasser oder verdünnte Salpetersäure nach, schüttelt einige Minuten lang um, während man den Kolben mit schwarzem Papier umgiebt, und stellt ihn ebenso verwahrt eine Stunde lang in ein mit Wasser von bestimmter Temperatur gefülltes Becherglas neben das darin stehende Pyknometer, das Becherglas selbst aber in ein mit demselben Wasser gefülltes Holzgefäfs. Der Zweck dieser Arbeit ist die Erzielung und Erhaltung gleichmäfsiger Temperaturen. Nach Verlauf einer Stunde normirt man mit Hülfe der kleinen Glaskugel das Flüssigkeitsvolum des Kolbens, trocknet höchst sorgfältig das Innere des Kolbenhalses und die äufseren Wandungen des Kolbens ab und wägt von Neuem.

Das Gesammtgewicht beträgt 62,668 Grm.
Kolbentara 6,308 Grm.
56,360 Grm. $= g = a + x$.

Während der Wägung hatte eine sehr geringe Farbenänderung des vorher noch weifsen Niederschlages, die aber unvermeidlich war, stattgefunden. Der Kolben wird nun

wieder in das Becherglas eingesetzt, längere Zeit zur Regelung der Temperatur (beiläufig +9° C.) darin gelassen, während das Wasser im Holzgefäfs öfter durch Wasser von dieser Temperatur ersetzt wird; dann zieht man mittelst des oben beschriebenen engen Glashebers einen Theil der Flüssigkeit aus dem Kolben ab und bestimmt im Pyknometer deren spec. Gewicht = 1,10453 = s. (Um diese specifische Gewichtsbestimmung möglichst genau zu erhalten, ist es nöthig, das Pyknometer vorher mit destillirtem Wasser von ganz gleicher Temperatur auszuwägen). Die aus dem Kolben gezogene Flüssigkeit ersetzt man nun durch destillirtes Wasser, mit welchem man den Kolben anfüllt, sodann mehrere Minuten schüttelt, von Neuem in das Wassergefäfs einsetzt und wieder, mit schwarzem Papier umkleidet, sich eine Stunde lang selbst überläfst. Nach dieser Zeit wird der Inhalt, wie oben angegeben, normirt, der Kolben abgetrocknet und gewogen; man erhält

das Gesammtgewicht 61,150 Grm.
Kolbentara 6,308 Grm.
54,842 Grm. = $g_1 = a_1 + x$

hierauf hebt man aus dem Kolben wieder einen genügenden Theil der Flüssigkeit ab, nachdem vorher die Normaltemperatur wie oben hergestellt ist, und bestimmt im Pyknometer deren Gewicht = 1,0164 = s_1.

Durch diese aufeinanderfolgenden Operationen sind nun folgende Werthe erzielt werden:

$v = \alpha + y = 53{,}822$ Cubikcentimeter
$g = a + x = 56{,}350$ Grm.
$s = 1{,}0453$
$g_1 = a_1 + x = 54{,}842$ Grm.
$s_1 = 1{,}0164$,

daraus berechnet sich

$$\alpha = \frac{g - g_1}{s - s_1} = \frac{56{,}350 - 54{,}842}{1{,}0453 - 1{,}0164} = \frac{1{,}506}{0{,}0289} = 52{,}180.$$

$a = \alpha \,.\, s = 52{,}180 \,.\, 1{,}0453 = 54{,}54375$
$x = g - a = 56{,}350 - 54{,}5437 = 1{,}8063$
$y = v - \alpha = 53{,}822 - 52{,}180 = 1{,}642.$
$d = \frac{x}{y} = \frac{g - a}{v - \alpha} = \frac{1{,}806}{1{,}642} = 1{,}100,$ = *dem specifischen Gewicht des Chlorsilbers.*

Ein zweiter Versuch in einem zweiten Kölbchen, auf gleiche Weise mit Chlorsilber ausgeführt, ergab folgende Werthe:

$v = 55{,}001$
$g = 62{,}505$
$s = 1{,}1392$
$g_1 = 57{,}625$
$s_1 = 1{,}10462$

(die Wägungen wurden bei $+ 12{,}4^{0}$ C. ausgeführt).

Daraus berechnet sich

$a = 59{,}7772$
$x = 2{,}7278$
$\alpha = 52{,}473$
$y = 2{,}528$
$d = \frac{x}{y} = \frac{2{,}7278}{2{,}5280} = 1{,}08 =$ *dem specifischen Gewicht des Chlorsilbers.*

Diese nahezu übereinstimmenden Resultate zeugen zunächst für die Richtigkeit des Verfahrens, wie sie andererseits das interessante Resultat liefern, dafs sich die als Niederschläge abgeschiedenen Verbindungen in einem ganz anderen Dichtigkeitszustande befinden, als in welchem wir ihnen im getrockneten oder geschmolzenen begegnen.

Da die Versuche mit Hülfe dieses Verfahrens nun ihren Fortgang nehmen, behalte ich mir die Veröffentlichung der daraus bereits erzielten, interessanten Resultate für eine spätere Veröffentlichung vor, fühle mich aber zugleich veranlafst, Fachgenossen, welche sich für diesen Gegenstand interessiren, zu ersuchen, vergleichende Versuche anzustellen, da es nur wünschenswerth erscheinen kann, die dadurch erzielten Erfolge als neue Grundlage für fortgesetzte Forschungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie verwendet zu sehen.

X. *Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure; von R. Schneider.*

Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure war bis jetzt so gut wie Nichts bekannt. Cahours [1]) hat angegeben, dafs wenn man zu einer wäfsrigen Lösung von buttersaurem Kali vorsichtig Brom fügt, bis eben einige Tropfen einer bromhaltigen Säure niederfallen, dann zur Trockne abdampft, mit Weingeist auszieht und zum Filtrat einige Tropfen Schwefelsäure fügt, eine von der Buttersäure etwas verschiedene, schwächer als diese riechende, in Wasser und Weingeist lösliche Säure abgeschieden wird. Diese Substanz ist nicht näher untersucht worden, Cahours giebt darüber nur an, sie scheine nicht $C_8H_6Br_2O_4$ zu seyn, — also nicht von gleicher Zusammensetzung mit der Säure, die er bei der Einwirkung von Brom auf citraconsaures Kali erhalten hatte und die nach ihrer empirischen Zusammensetzung als Dibrombuttersäure ($C_8H_6Br_2O_4$) betrachtet werden konnte. (S. weiter unten.)

Ich habe das Verhalten des Broms zur Buttersäure einer ausführlichen Untersuchung unterworfen und theile hier die Resultate mit, zu denen ich bis jetzt gelangt bin. Ich behalte mir vor, den Gegenstand, den in allen Richtungen erschöpfend zu behandeln mir bis jetzt unmöglich war, weiter zu verfolgen.

Brom läfst sich in jedem Verhältnifs mit Buttersäure mischen und übt bei gewöhnlicher Temperatur durchaus keine Wirkung auf die Säure aus. In der Wärme dagegen findet eine kräftige Einwirkung statt und es werden je nach dem Verhältnifs, in dem man Brom und Buttersäure anwendet und je nach der Temperatur, der man das Gemisch beider aussetzt, verschiedene Substitutionsproducte der Buttersäure erhalten.

1) *Annal. de Chim. et Phys*, (3) 19, 507.

Das Brom und die Buttersäure müssen dabei im Zustande völliger Trockenheit und Reinheit angewendet werden. Die Buttersäure, deren ich mich bediente, war von H. Trommsdorff aus Erfurt bezogen. Dieselbe wurde einer nochmaligen fractionirten Destillation unterworfen und nur der Theil zu den weiter unten beschriebenen Versuchen verwendet, der zwischen 156 und 160° übergegangen war.

1. Monobrombuttersäure.

Man erhält diese Verbindung, wenn man ein Gemisch aus 1 Aeq. (10 Vol.) Buttersäure und 2 Aeq. (6 Vol.) Brom in starken zugeschmolzenen Röhren 3 bis 4 Stunden im Oelbade auf 140 bis 150° erhitzt [1]). Die Luft in den Röhren erscheint nach dieser Zeit vollkommen farblos, also frei von Bromdampf, und die Flüssigkeit hat eine dunkelweingelbe Farbe angenommen.

Um sicher die Bildung höherer Bromsubstitutionsproducte zu vermeiden, ist es rathsam, die Buttersäure im geringen Ueberschufs anzuwenden, etwa 2 Volumina dieser auf 1 Volumen Brom.

Ich habe unter Einhaltung dieses Verhältnisses allmählich 180 Grammen Brom auf 120 Grammen Buttersäure wirken lassen. Die ganze Masse wurde in 18 Röhren vertheilt, so dafs jede einzelne Röhre etwa 16 bis 17 Grammen des Flüssigkeitsgemisches enthielt. Ein Platzen der Röhren fand hierbei in keinem einzigen Falle statt.

Werden nach beendigter Reaction die Röhren geöffnet, so entweicht bromwasserstoffsaurer Dampf mit explosionsartiger Heftigkeit. Man mäfsigt diese leicht dadurch, dafs man die Röhren vor dem Oeffnen auf —10 bis —12° erkaltet.

Wenn bei gewöhnlicher Temperatur kein Dampf mehr

1) Bei höherer Temperatur beendigt sich die Reaction in noch kürzerer Zeit. Als bei einem Versuche die Temperatur für kurze Zeit auf 175° gestiegen war, trat in der einen Röhre schon nach zwei Stunden völlige Entfärbung ein.

aus den Röhren entweicht, werden dieselben kurze Zeit in siedendes Wasser getaucht; dabei entweichen von Neuem Ströme von Bromwasserstoff.

Der Rückstand in den Röhren, eine dunkelweingelbe Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Oeles, besteht nun der Hauptsache nach aus Monobrombuttersäure. Dieselbe ist, wenn man bei der Darstellung einen Ueberschufs von Buttersäure angewandt hatte, durch diese, sowie durch etwas zurückgehaltene Bromwasserstoffsäure verunreinigt. Durch wiederholtes Schütteln mit kleineren Mengen Wasser, worin die Monobrombuttersäure zwar nicht unlöslich aber doch weit weniger löslich ist als jene Säuren, lassen diese sich vollständig entfernen. Man hebt nach jedesmaligem Schütteln die obenauf schwimmende wäfsrige Schicht mit der Pipette ab und setzt die Behandlung mit Wasser so lange fort, als in diesem noch Bromwasserstoff nachgewiesen werden kann [1]).

Die Monobrombuttersäure zeigt bei dieser Behandlung mit Wasser ein eigenthümliches, dem Aether ähnliches Verhalten. Indem sie sich nämlich zum Theil darin auflöst, nimmt sie selbst eine bedeutende Quantität von Wasser auf. Eine Säure, die wiederholt mit Wasser geschüttelt worden war, von diesem also wohl so viel aufgenommen hatte, als sie überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur aufnehmen konnte, enthielt nahezu 20 Proc. ihres Gewichts an Wasser. Es gaben nämlich

0,315 Grm. derselben 0,285 Grm. Bromsilber, entsprechend 38,49 Proc. Brom. Eine Brombuttersäure mit 20 Proc. Wasser würde 38,32 Proc. Brom enthalten.

Die wasserhaltige Brombuttersäure kann nicht durch fractionirte Destillation entwässert werden. Zwar geht zwischen 100 und 120° viel Wasser über; aber schon bei dieser Temperatur und noch ehe sie alles Wasser verloren hat, fängt die Säure an, sich zu bräunen, färbt sich bei

1) Der Theil der Monobrombuttersäure, der sich hierbei auflöst, kann aus der wäfsrigen Lösung durch Zusatz von festem Chlorcalcium wieder abgeschieden werden.

gesteigerter Hitze immer dunkler und erfährt, wenn sie endlich ins Sieden kommt, unter Ausstofsung dicker Dämpfe von Bromwasserstoff, eine tiefer greifende Zersetzung. Die Erscheinungen sind ziemlich dieselben, wenn man die Destillation unter Kohlensäure ausführt.

Die Entwässerung mufs also bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt werden. Es hat sich gezeigt, dafs die wasserhaltige Säure bei längerer Berührung mit trockenem Chlorcalcium ihren Wassergehalt zwar langsam aber vollständig abgiebt. Dabei mufs die Anwendung von geschmolzenem, d. h. CaO-haltigem Chlorcalcium sorgfältig vermieden werden, da die Säure aus solchem etwas Kalkerde aufnimmt, die sich nachher nicht leicht daraus entfernen läfst. Man wendet scharf getrocknetes Chlorcalcium an, durch dessen Lösung rothes Lackmuspapier nicht gebläut wird.

Beim Eintragen von Chlorcalcium in die wasserhaltige Brombuttersäure lösen die ersten Portionen des Salzes sich vollständig auf, die Flüssigkeit trennt sich dabei sofort in zwei Schichten, — die obere ist eine wäfsrige Chlorcalciumlösung, die untere die theilweise entwässerte Brombuttersäure. Trägt man so viel Chlorcalcium ein, dafs eine kleine Menge desselben, selbst nach häufigerem Umschütteln, ungelöst bleibt, so zeigt die von der Chlorcalciumlösung vermittelst Scheidetrichters getrennte Säure *annähernd* die Zusammensetzung eines Hydrates von der Formel $C_8H_7BrO_4 + H_2O_2$. Eine solche Säure gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,531 Grm. gaben 0,553 Grm. Bromsilber.
2) 0,406 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,367 Grm. Kohlensäure und 0,176 Grm. Wasser.

	Theorie:		Versuch:
$C_8 = 48$	25,94	Proc.	24,6
$H_9 = 9$	4,97	»	4,81
$Br = 80$	43,24	»	44,3
$O_6 = 48$	25,85	»	
185	100,00.		

Da die gefundenen Zahlen sich von den geforderten nicht unerheblich entfernen, so mag denselben kein beson-

ders hoher Werth beizulegen seyn. Soviel indefs scheint sicher, dafs die wasserhaltige Brombuttersäure bei der Berührung mit Chlorcalcium einen Theil des Wassers leicht, den Rest schwieriger abgiebt. Diesen Rest des Wassers verliert die Säure erst nach mehrtägiger Berührung mit einer gröfseren Menge von trocknem Chlorcalcium. Dabei nimmt sie allmählich die ölige Consistenz wieder an, die sie ursprünglich besafs und die sie bei der Behandlung mit Wasser verloren hatte [1]).

Die Analyse der entwässerten Säure gab folgende Zahlen:

1) 0,648 Grm. gaben 0,723 Grm. Bromsilber,
2) 0,555 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,585 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser.

	Theorie:		Versuch: I.	II.
$C_8 = 48$	28,74	Proc.	—	28,75
$H_7 = 7$	4,19	»	—	4,30
$Br = 80$	47,91	»	47,48	—
$O_4 = 32$	19,16	»		
167	100,00			

Die untersuchte Säure ist also nach der Formel $C_8H_7BrO_4$ zusammengesetzt, sie ist *Monobrombuttersäure.*

Die Eigenschaften derselben sind folgende: Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Oeles und von penetrantem, an den der Buttersäure und zugleich an den des Broms erinnerndem Geruch. Ihr spec. Gewicht ist (bei 15°) = 1,54. Sie wird bei — 15° noch nicht fest. In Wasser ist sie etwas löslich und zwar gebraucht 1 Theil der Säure 14,5 bis 15 Theile Wasser (von mittlerer Temperatur) zur Lösung. Aus dieser wässrigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von Chlorcalcium sofort in öligen Tropfen abgeschieden. In Alkohol, Holzgeist und Aether löst sich die Säure mit der gröfsten Leichtigkeit und in jedem Verhältnifs. Auf die Haut gebracht,

1) Die so dargestellte Säure enthält, selbst wenn sie mit völlig CaO-freiem Chlorcalcium getrocknet wurde, eine kleine Menge Ca, wahrscheinlich als CaCl. Dieses Salz scheint also in der Monobrombuttersäure in *sehr geringer* Menge löslich zu seyn.

verursacht sie keine schmerzhafte Empfindung, aber die berührten Stellen der Haut fangen nach einiger Zeit an sich abzuschälen. Auf Papier macht die Säure einen langsam verschwindenden Fettfleck.

Der Siedepunkt der Säure hat sich aus Gründen, die bereits oben angedeutet wurden, nicht mit Genauigkeit bestimmen lassen. Bei vorsichtigem Erhitzen geräth sie, indem sie sich bräunt, gegen 180° ins Sieden, färbt sich dann dunkler und verdickt sich endlich; dabei steigt das Thermometer allmählich auf 220° und darüber, ohne auch nur für kurze Zeit an irgend einer Stelle constant zu werden. Eine zwischen 205 und 215° übergegangene Portion der Säure gab bei der Analyse 37,1 Proc. Brom[1]), während die reine Säure fast 48,1 Proc. enthält. Es findet also, wenn die Säure ins volle Sieden kommt, eine tiefere Zersetzung statt.

In Salpetersäure (von 1,2 specifischem Gewicht) ist die Monobrombuttersäure in der Kälte nicht, beim mäfsigen Erwärmen leicht löslich. Kocht man die Lösung kurze Zeit, so scheint keine Veränderung stattzufinden, denn beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Brombuttersäure — zum gröfsten Theil wenigstens — in ölförmigen Tropfen wieder aus. Es soll noch untersucht werden, was bei sehr lange fortgesetztem Kochen mit starker Salpetersäure sich bildet, unter Umständen also, unter denen die Buttersäure in Bernsteinsäure übergeht.

In Schwefelsäure-Hydrat löst sich die Monobrombuttersäure schon in der Kälte. Durch Wasser wird sie aus dieser Lösung unverändert gefällt. Beim Kochen der Lösung findet unter Bräunung und Ausgabe von HBr eine tiefere Zersetzung statt.

Bei der Behandlung mit metallischem Zink giebt die Säure Bromzink und Buttersäure.

Beim Kochen mit Aetzammoniak entstehen Bromammonium und eine Säure, die ohne Zweifel *Amidobuttersäure* ist. Ich werde bei einer späteren Gelegenheit ausführlicher auf dieselbe zurückkommen.

Die Salze der Monobrombuttersäure krystallisiren gleich

1) 0,485 Grm. gaben 0,420 Grm. Bromsilber.

denen der Buttersäure im Allgemeinen schwierig und nicht schön. Die meisten sind in Wasser löslich, besonders leicht die Alkalisalze, weniger leicht die mit schwerer metallischer Basis. Die meisten sind auch in Alkohol löslich und zeigen, auf Wasser geworfen, dieselben rotirenden Bewegungen wie viele buttersaure Salze. Ich habe von diesen Salzen bis jezt nur einige näher untersucht und theile darüber Folgendes mit.

Das *Kali-* und *Natronsalz* werden erhalten durch Sättigen von Monobrombuttersäure mit mäfsig concentrirten Lösungen der kohlensauren Alkalien. Sie krystallisiren aus der über Chlorcalcium bis zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung und ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an. Das Kalisalz scheint in rhombischen Prismen zu krystallisiren.

Das *Kalksalz* wird auf ähnliche Weise erhalten durch Sättigen der Monobrombuttersäure mit kohlensaurem Kalk, bei mäfsiger Erwärmung. Das Salz krystallisirt aus wässriger wie aus weingeistiger Lösung nur schwierig; ich habe es in deutlich ausgebildeten Krystallen nicht erhalten können. Die Lösung trocknet, indem sie sich mit Häuten überzieht, zu einer gummiartigen, durchscheinenden Masse ein, die zuletzt ein krystallinisch körniges Gefüge annimmt. Das trockne Salz zieht aus der Luft ziemlich schnell Feuchtigkeit an.

Monobrombuttersaures Blei $= \left.\begin{matrix} C_8 H_6 Br O_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2$. Versetzt man eine concentrirte Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit einer wässrigen Lösung von monobrombuttersaurem Kali oder mit einer alkoholischen Lösung von Monobrombuttersäure, so entsteht ein weifser Niederschlag, der sich sofort zu einer zähen, klebrigen, langsam erhärtenden Masse von pflasterartiger Consistenz zusammenballt. Diese ist das Bleisalz der Monobrombuttersäure. Bei lange fortgesetztem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wird es allmählich zu einer spröden, brüchigen Masse, die gepulvert werden kann.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,309 Grm. gaben 0,197 Grm. Kohlensäure und 0,077 Grm. Wasser.
2) 0,618 Grm. gaben 0,344 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.
3) 0,330 Grm. gaben 0,222 Grm. Bromsilber

	Theorie:		Versuch: I.	II.	III.
$C_8 = 48$	17,79	Proc.	17,39	—	—
$H_6 = 6$	2,89	»	2,77	—	—
$Br = 80$	29,00	»	—	—	28,61
$Pb = 103,75$	38,46	»	—	38,19	
$O_4 = 32$	11,86	»			
269,75	100,00.				

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Bleizucker eine alkoholische Lösung von monobrombuttersaurem Kali oder von Brombuttersäure, so entsteht gar kein Niederschlag, woraus folgt, dafs das Bleisalz in Alkohol ziemlich leicht und leichter als in Wasser löslich ist. Wasserzusatz bewirkt in dieser alkoholischen Lösung einen weifsen Niederschlag, der sich indefs auch bald zu einer klebrigen Masse vereinigt.

Wenn die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis auf ein enges Volumen abgedampft wird, so erfährt sie einen Verlust an Säure und giebt beim Erkalten ein pulverförmiges krystallinisches Salz, das sich mit kaltem Wasser gut auswaschen läfst. Dieses gab bei der Analyse Zahlen, die ziemlich gut zu der Formel $\left.\begin{matrix} C_8 H_6 Br O_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 + Pb_2 O_2$ stimmen. Es gaben nämlich:

0,365 Grm. 0,128 Grm. Kohlensäure und 0,050 Grm. Wasser. Dem entsprechen 9,5 Proc. Kohlenstoff und 1,5 Proc. Wasserstoff, während die obige Formel 9,7 Proc. Kohlenstoff und 1,22 Proc. Wasserstoff verlangt.

Von gleicher Zusammensetzung scheint der weifse Niederschlag zu seyn, den man beim Fällen von Bleiessig mit einer Lösung von brombuttersaurem Kali erhält.

Monobrombuttersaures Silber $= \left.\begin{matrix} C_8 H_6 Br O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2$. Diese Verbindung wird als weifser krystallinischer Niederschlag

erhalten, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silber eine Lösung von brombuttersaurem Kali setzt. Durch Waschen mit kaltem Wasser, worin sie nur wenig löslich ist, wird sie leicht rein erhalten. Sie färbt sich, selbst im zerstreuten Tageslichte, schnell dunkel. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser wird sie sofort unter Ausscheidung von Bromsilber zersetzt. Dabei nimmt die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction an. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs hierbei die von Wurtz bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Amylglycol erhaltene *Butylactinsäure* $(C_8H_6\left.\begin{matrix}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4)$ gebildet wird.

0,541 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes gaben 0,216 Grm. Silber = 39,92 Proc. Die Formel verlangt 39,41 Proc.

Monobrombuttersaures Aethyl $= C_8H_6Br\left.\begin{matrix}O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Die Monobrombuttersäure ätherificirt den Weingeist bei Anwesenheit einer Mineralsäure fast mit derselben Leichtigkeit wie die Buttersäure. Mischt man 4 Theile Monobrombuttersäure, 2 bis 3 Theile Weingeist und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Theile concentrirte Schwefelsäure, so erwärmt sich das Gemisch und nach kurzer Zeit scheidet sich der Aether als eine schwere, ölige Schicht aus. Die Ausbeute wird bedeutend vermehrt, wenn man das durch Alkohol klar gehaltene Gemisch 1 bis 2 Stunden im Wasserbade auf 80° erwärmt und dann erst durch Wasserzusatz den Aether abscheidet. Dieser wird gereinigt wie der Butteräther, d. h. durch Schütteln mit dünner Sodalösung, dann mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren.

Die Rectification wurde, da der monobrombuttersaure Aether bei seinem Siedepunkte eine schwache Zersetzung erfährt, unter Kohlensäure ausgeführt. Das Destillat wurde in 3 Portionen aufgefangen. Von diesen enthielt die zweite, zwischen 150 und 178° übergegangene, nur 33 Proc. Brom; dagegen die dritte, zwischen 178 und 190° übergegangene,

40,52 Proc. Brom, also nahezu die dem reinen Aether entsprechende Menge.

Obgleich die Rectification unter Kohlensäure stattfand, traten zwischen 180 und 190° schwache bromwasserstoffsaure Dämpfe auf. Da das Destillat von diesen etwas aufgenommen haben konnte, so wurde durch dasselbe einige Zeit ein Strom von trockner Kohlensäure geleitet.

Bei der Analyse des so gewonnenen Aethers wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,364 Grm. gaben 0,490 Grm. Kohlensäure und 0,188 Grm. Wasser.
2) 0,820 Grm. gaben 0,781 Grm. Bromsilber.
3) 0,868 Grm. gaben 0,437 Grm. Wasser. Die Kohlenstoffbestimmung ging in diesem Falle verloren.

	Theorie:		Versuch:		
			I.	II.	III.
$C_{12} = 72$		36,92	36,72	—	—
$H_{11} = 11$		5,64	5,73	—	5,59
$Br = 80$		41,03	—	40,52	—
$O_4 = 32$		16,41			
195		100,00.			

Der monobrombuttersaure Aether ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, dem des Butteräthers ähnlichem, aber penetranterem Geruch. Er ist bedeutend dünnflüssiger als die Monobrombuttersäure. In Wasser ist er wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sein specifisches Gewicht ist (bei 15°) = 1,33. Sein Siedepunkt liegt bei etwa 185°.

Auf ähnliche Weise wie die Aethylverbindung können die *Methyl-* und *Amylverbindung* der Monobrombuttersäure erhalten werden. Ich habe dieselben bis jetzt nicht näher untersucht.

II. Dibrombuttersäure.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man ein Gemisch aus 1 Aeq. Buttersäure und 4 Aeq. Brom (d. h. 2,5 Vol. Buttersäure und 3 Vol. Brom) in starken zugeschmolze-

nen Röhren 6 bis 8 Stunden auf 140 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten erscheint die Luft in der Röhre farblos und die Flüssigkeit hat eine hellbraune Farbe angenommen.

Da in diesem Falle wegen der gröfseren Menge des Broms beim Erhitzen ein weit stärkerer Druck stattfindet als bei der Darstellung der Monobrombuttersäure, so habe ich die Beschickung jeder einzelnen Röhre auf 5 bis 6 CC. des Gemisches von Brom und Buttersäure beschränken müssen. Mehrere Röhren, die 12 CC. des Gemisches enthielten, sprangen nach mehrstündigem Erhitzen bei 150° mit grofser Gewalt.

Anstatt Brom auf Buttersäure im Verhältnifs von 4:1 Aeq. direct wirken zu lassen, kann man auch 1 Aeq. Monobrombuttersäure mit 2 Aeq. Brom erhitzen. Dabei tritt die Entfärbung schon nach etwa 3 Stunden ein, wenn man die Temperatur annähernd auf 150° erhält.

Das Oeffnen der Röhren mufs auch in diesem Falle mit grofser Vorsicht geschehen. Trotz starker Abkühlung findet das Entweichen des zum Theil zur Flüssigkeit comprimirten Bromwasserstoffs mit stürmischer Heftigkeit statt.

Nachdem dieses Gas zum gröfsten Theil entwichen ist, wird behufs der Reinigung der rohen Dibrombuttersäure ähnlich verfahren, wie es oben bei der Darstellung der Monobrombuttersäure angegeben wurde.

Beim Schütteln der rohen Säure mit Wasser löst sich eine kleine Menge derselben in diesem auf. Zugleich löst aber auch die Dibrombuttersäure Wasser auf und zwar — wie es scheint — mehr als die Monobrombuttersäure. Dabei wird sie bedeutend dünnflüssiger, als sie ursprünglich war. Man befreit sie von diesem Wasser durch lange fortgesetzte Behandlung mit trocknem Chlorcalcium. Findet das Trocknen in offnen Gefäfsen über Aetzkalk statt, so verliert die Säure ihre braune Farbe, die von etwas zurückgehaltenem Brom herrührte, und wird hellgelb.

Die auf diese Weise erhaltene Säure gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,342 Grm. gaben 0,515 Grm. Bromsilber.
2) 0,619 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,438 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser.

	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_8 =	48	19,51 Proc.	—	19,30
H^6 =	6	2,44 »	—	2,86
Br_2 =	160	65,04 »	64,1	
O_4 =	32	13,01 »		
	246	100,00.		

Die Dibrombuttersäure ($C_8H_6Br_2O_4$) ist eine vollkommen klare, hellgelbe Flüssigkeit, von dickölliger Consistenz und eigenthümlichem aromatischem, von dem der Monobrombuttersäure wesentlich verschiedenem Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist = 1,97 (Mittel aus 2 Bestimmungen). In Wasser ist sie schwerer löslich als die Monobrombuttersäure; es braucht nämlich ein Theil der Säure 30 bis 31 Theile Wasser (von mittlerer Temperatur) zu seiner Lösung. Sie wird bei — 10° C. noch nicht fest; bei — 15° aber nimmt sie eine butterartige Consistenz an. Ihr Siedepunkt hat sich ebenso wenig wie der der Monobrombuttersäure mit Genauigkeit bestimmen lassen, da auch sie schon unter ihrem Siedepunkte sich unter Braunfärbung und Ausstofsung bromwasserstoffsaurer Dämpfe theilweise zersetzt.

Bei der Behandlung der Dibrombuttersäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erfolgt allmählich völlige Lösung; fügt man dann, wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet, zu der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure und etwas Chlorcalcium, so scheidet sich als eine obenauf schwimmende Schicht Buttersäure aus, die an ihrem characteristischen, penetranten Geruch leicht erkannt wird.

Bekanntlich hat Cahours [1]), indem er Brom auf eine mäfsig concentrirte Lösung von neutralem citraconsaurem Kali einwirken liefs, neben einem Körper, der die Zusammen-

1) *Annal. de chim et de phys.* (3) 19. 507. Ann. der Chem. und Pharm. 64. 353. Journ. f. prakt. Chem. 41. 68.

setzung eines dreifach gebromten Acetons ($C_6H_3Br_3O_2$) besafs, eine Säure erhalten, die nach der Formel der Dibrombuttersäure ($C_8H_6Br_2O_4$) zusammengesetzt war und die von ihm als *Bromotriconsäure* bezeichnet wurde.

Diese Säure wurde erhalten bald als eine bernsteingelbe, in Wasser untersinkende, wenig in diesem, dagegen leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, bald — und zwar ohne nachweisbare Ursache — im festen krystallisirten Zustande. Die feste Säure war im Wasser leichter löslich als die flüssige, schmolz bei niedriger Temperatur und konnte bei vorsichtigem Erhitzen fast ganz ohne Zersetzung destillirt werden, während die flüssige Säure sich beim Erhitzen unter Bildung von Bromwasserstoff und mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes zersetzte. Die flüssige wie die feste Säure gab mit Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare, mit Blei- und Silberoxyd schwer lösliche Salze.

Die Richtigkeit der für die Säure aufgestellten empirischen Formel wurde durch die Analyse des Aethers derselben, des Ammoniak- und Silbersalzes bewiesen.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Bromotriconsäure mit der Dibrombuttersäure identisch oder nur isomer mit ihr sey, liefs Cahours Kalium-Amalgam auf jene einwirken. Dabei fand Austausch des Broms durch Wasserstoff statt, es bildete sich Bromkalium und ein in Alkohol lösliches Kalisalz, dessen Säure indefs krystallisirbar war und *nicht* den Geruch der Buttersäure besafs.

Versuche von Cahours, durch directe Einwirkung von Brom auf Buttersäure Dibrombuttersäure (behufs Vergleichung derselben mit der Bromotriconsäure) darzustellen, hatten, wie schon oben (S. 169) angeführt wurde, nicht den gewünschten Erfolg.

Vergleicht man die Eigenschaften der von Cahours erhaltenen Säure mit denen der Dibrombuttersäure, so zeigt sich zwar manches Aehnliche, aber auch soviel Abweichendes, dafs es unstatthaft erscheint die beiden Säuren mit einander zu identificiren. Die Bromotriconsäure scheint das Substi-

tutionsproduct einer mit der Buttersäure isomeren Säure zu seyn, die für sich noch nicht näher gekannt ist.

Die Salze der Dibrombuttersäure sind denen der Monobrombuttersäure im Allgemeinen ähnlich, sie krystallisiren ebenso wie diese nur schwierig. Ich habe dieselben bis jetzt nicht näher untersucht. Das *Bleisalz* wird beim Versetzen einer Bleizuckerlösung mit einer Lösung von dibrombuttersaurem Kali als eine zähe pflasterartige Masse erhalten, die nur schwierig und langsam eintrocknet. Es ist in Wasser ziemlich löslich. Das *Silbersalz* fällt als weifser Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit dibrombuttersaurem Kali. Es färbt sich am Lichte schnell dunkel und scheint sich sehr leicht unter Abscheidung von Bromsilber zu zersetzen. *Der Aether* der Dibrombuttersäure kann auf ganz ähnliche Weise wie das monobrombuttersaure Aethyl (s. oben) erhalten werden. Er ist eine schwere farblose Flüssigkeit von penetrantem, nicht eben angenehmem Geruch.

Ich habe endlich versucht, die *Tetrabrombuttersäure* darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 1 Aeq. Dibrombuttersäure und 4 Aeq. Brom (was sehr nahe 3 Theilen von jener und 4 Theile von diesem entspricht) in einer starken zugeschmolzenen Röhre längere Zeit, etwa 20 bis 24 Stunden, auf 150 bis 180° erhitzt. Es fand dabei sichtbare Einwirkung statt. Um den Druck in der Röhre nicht zu stark werden zu lassen, wurde nach 10 bis 12 stündigem Erhitzen die stark abgekühlte Röhre geöffnet, die gebildete HBr entlassen und nach dem Zuschmelzen der Röhre das Erhitzen fortgesetzt.

Die Luft in der Röhre erschien nach 24 Stunden in der Hitze zwar noch durch etwas Bromdampf braun gefärbt, nach dem Erkalten aber fast farblos. Die Flüssigkeit hatte eine hellbraune Farbe angenommen, war ganz durchsichtig geworden und ziemlich dickflüssig. Nach dem völligen Erkalten derselben schieden sich lange nadelförmige Krystalle daraus ab, deren Menge sich allmählich ver-

mehrte. Dieſs fand besonders statt, als nach dem Oeffnen der Röhre die gröſste Menge des HBr. entwichen war. Ein völliges Erstarren der Flüssigkeit trat indeſs nicht ein.

Die von der Flüssigkeit durch Filtration über ein kleines Asbestpäuschchen getrennten Krystalle wurden in Aether aufgenommen, worin sie sehr leicht löslich waren. Die ätherische Lösung gab beim langsamen Verdunsten eine krystallinisch körnige Masse, die indeſs, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte, aus lauter kleinen zarten Nadeln zusammengesetzt war.

Diese Substanz dürfte ihrer Bildung nach kaum etwas Anderes seyn als *Tetrabrombuttersäure*. Ich habe sie bis jetzt nicht in einer für die nähere Untersuchung ausreichenden Menge erhalten, bin aber eben mit der Darstellung derselben in gröſserer Quantität beschäftigt und hoffe bald Ausführlicheres darüber mittheilen zu können.

Berlin, im April 1861.

Nachschrift.

Nachdem das Manuscript zu der vorstehenden Abhandlung an die Redaction dieser Annalen bereits eingereicht war, erhielt ich das Maiheft der Annalen der Chemie und Pharmazie und fand darin eine Notiz von Gorup-Besanez und Klincksieck über Monobrombuttersäure. Diese Chemiker haben in derselben Weise, wie ich, Brom auf Buttersäure einwirken lassen, es ist ihnen aber nicht gelungen, aus dem dabei erhaltenen rohen Producte die Monobrombuttersäure selbst abzuscheiden. Dagegen haben sie den Aether dieser Säure erhalten und zwar nach einer anderen Methode als die, deren ich mich zur Darstellung dieser Verbindung bedient habe. Versuche der genannten Chemiker, die Monobrombuttersäure aus dem Aether darzustellen, blieben gleichfalls ohne Erfolg.

Da Gorup-Besanez die Absicht geäuſsert hat, die monobrombuttersauren Salze ausführlicher bearbeiten zu lassen, so werde ich mich vorläufig mit diesen nicht beschäftigen. Dagegen behalte ich mir vor, in den oben angedeuteten

Richtungen auf einige Derivate der Mono- und Dibrombuttersäure näher einzugehen.

Berlin, den 20. Mai 1861.

R. Schneider.

XI *Ueber das Vorkommen von krystallisirtem Quarz in dem Meteoreisen von Xiquipilco in Mexico; von Gustav Rose.*

(Auszug aus d. Monatsber. d. Akad. d. Wiss., April 1861.)

Hr. Geh. Sanitätsrath Nagel sah neulich aus der oxydirten Rinde eines Stückes Meteoreisen von Xiquipilco in seiner ausgezeichneten Mineralien-Sammlung eine kleine Krystallspitze hervorragen, die nach etwas gröfserer Entblöfsung als eine vierflächige Ecke mit glänzenden Flächen erschien. Hr. Nagel brachte mir das Stück zur weitern Untersuchung und Bestimmung des eingewachsenen Krystalls und erlaubte dabei gern, dafs ich den Krystall aus dem braunen Eisenoxyde herausnehmen könnte, und war später auch so freundlich den herausgenommenen Krystall dem Königl. mineralogischen Museum zu verehren. Ein kleines Bruchstück eines andern Krystalls, welcher neben diesem in der Rinde steckte, aber beim Herausnehmen zerbrach, hatte er mir gleich für die Untersuchung gegeben.

Als der Krystall aus dem Muttergestein herausgehoben wurde, hinterliefs er in demselben einen glattflächigen Eindruck. Er war nur $\frac{1}{3}$ Linie grofs, doch konnten ungeachtet seiner Kleinheit nicht allein seine Form deutlich als die eines Hexagondodecaëders erkannt, sondern auch mehrere seiner Kantenwinkel mit ziemlicher Genauigkeit gemessen werden. Ich fand die Neigung der Flächen in einer Seitenkante 103° 35 bis 40′, in einer angränzenden 103° 25 bis 49′, in der dazwischen liegenden Endkante 133° 30 bis 42′.

Beim Quarz betragen diese Winkel 103° 34′ und 133° 44′. Der Krystall ist also *Quarz*, und ebenso auch das Bruchstück von dem Krystalle, der neben dem ersteren gesessen hatte, denn vor dem Löthrohr schmolz es mit kohlensaurem Natron gemengt zu einem klaren Glase zusammen.

Das Vorkommen des Quarzes in dem Meteoreisen ist bis jetzt noch nicht beobachtet und recht bemerkenswerth. Bekanntlich ist das Meteoreisen, ein *Nickeleisen*, das mehr oder weniger regelmäfsig mit *Phosphornickeleisen*, welchem Haidinger den Namen *Schreibersit* gegeben hat, gemengt ist. Aufserdem findet sich gewöhnlich noch *Schwefeleisen* in gröfsern oder kleinern Körnern eingemengt, das nach Rammelsberg nicht Magnetkies, sondern einfach Schwefeleisen ist; einige Eisen-Meteorite enthalten auch *Olivin* in ganz abgerundeten Individuen porphyrartig eingewaschen, wie namentlich das berühmte Pallassche Eisen, oder *Graphit* wie das Eisen von Tenessee, und bei noch andern bleiben beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure kleine verschieden gefärbte, weifse, gelbliche, grünliche, sapphirblaue oder rubinrothe Körner zurück, wie dergleichen namentlich in dem Eisen aus dem Toluca-Thal, worin Xiquipilco liegt, Wöhler, Pugh und Uricoechea gefunden haben[1]). Quarz ist also in dem Meteoreisen noch nicht beobachtet, und ebenso wenig in den übrigen Meteoriten, aber es ist wohl wahrscheinlich, dafs unter den in Säuren unauflöslichen Körnern in dem Meteoreisen ebenfalls Quarz enthalten ist. Zwar könnte man Zweifel hegen, ob der beschriebene Quarzkrystall wirklich dem Meteoreisen angehört habe, und nicht vielmehr erst nach dem Falle, beim Liegen in und auf der Erde, und der dabei stattfindenden Oxydation seiner Oberfläche sich damit verbunden habe; indessen war der Krystall voll-

1) In den Höhlungen eines in Chile gefundenen Meteoreisens soll angeblich auch *Blei* vorkommen, das also auch noch zu den Gemengtheilen des Meteoreisens zu zählen wäre. *Magneteisenerz*, das Dr. Krantz auf der äufsern Rinde des Toluca-Eisens beobachtet hat, ist hier nicht hinzuzählen, da dieses sich offenbar erst später durch die Oxydation gebildet hat, wie auch Krantz annimmt.

kommen von dem braunen Eisenoxyde umgeben und dieses verband sich so vollkommen mit dem unzersetzten Eisen, dafs man dasselbe für nichts anderes als für die entstandene oxydirte Rinde, und den Quarz als darin ursprünglich eingewachsen annehmen kann. Aufserdem sind doch Quarzkrystalle in dem Sande nur recht selten, und in dem Toluca-Thal ist Quarzsand vielleicht gar nicht vorhanden, da die umgebenden Berge aus quarzlosem Trachyt oder neuerem vulkanischem Gestein bestehen. Wünschenswerth aber wäre es, wenn Wöhler, im Fall er noch im Besitz der erwähnten Körner wäre, durch weitere Untersuchung ausmachen könnte, ob Quarz darunter enthalten sey.

Das Meteoreisen vom Toluca-Thal ist in einer bedeutenden Menge von Stücken in einer grofsen von NW nach SO gerichteten Erstreckung von $2\frac{1}{2}$ Meilen Länge und $\frac{1}{2}$ Meilen Breite gefunden, und wird immer noch gefunden, obgleich die angränzenden Mexicaner es schon seit langer Zeit zu allerhand Werkzeugen verschmiedet, viele Reisende es für die Naturaliensammlungen fortgeführt und die Gazeta de Mexico schon seit 1784 davon Nachricht gegeben haben. Der Meteoritenfall im Toluca-Thal ist offenbar einer der bedeutendsten, von denen man Kunde hat. G. A. Stein brachte vier Stücke nach Europa, von denen eins 220 Pfund, die andern $19\frac{1}{2}$, 13 und $5\frac{1}{2}$ Pfund wogen, und erwähnt eines anderen gefundenen Stückes von 300 Pfund. Dr. Krantz hat ebenfalls viele Stücke erhalten, darunter solche von 43, 27, 17 und 6 Pfund. Bei den vielen Stücken, die sich auf diese Weise in den Sammlungen finden, wird man vielleicht auch noch bei andern Stükken Quarzkrystalle beobachten und die gemachte Entdekkung bestätigen können.

In dem hiesigen Königl. mineralogischen Museum befinden sich aus dem Toluca-Thal folgende Stücke:

1) Eine von dem 220 Pfund schweren Stücke des Hrn. G. A. Stein abgeschnittene, 4 Pfund 18 Loth schwere Platte. Die eine grofse Fläche ist polirt und geätzt;

sie zeigt sehr schöne Widmanstetten'sche Figuren, die Streifen gehen nach drei Richtungen ganz geradlinig durch die Platte. Aufser den dünnen Streifen von Schreibersit sieht man auf der Fläche mehrere ganz runde Kreise von Schreibersit, Durchschnitte von kleinen Kugeln, die sich auf solche Weise auch in andern Eisenmeteoriten, namentlich in dem von Schwetz finden. Schwefeleisen ist an mehreren Stellen in kleinen unregelmäfsigen Partien eingemengt.

2) Ein vollständiges rundum mit Rinde versehenes 3 Pfd. 8 Loth schweres Stück, vom Dr. Krantz erworben.

3) Ein ähnliches kleineres und längliches Stück von Hr. v. Gerolt, dem Preufs. Gesandten in Washington, für das hiesige mineralogische Museum, fast 28 Loth schwer.

4) Ein ähnliches kleines Stück $3\frac{3}{4}$ Loth schwer, vom Dr. Krantz gekauft; auf einem Stückchen Rinde, die sich abgelöst hat, sitzen ganz kleine Krystalle von Magneteisenerz.

5) Ein $13\frac{2}{3}$ Loth schweres Stück, aus der Sammlung von Klaproth abstammend. Es hat eine geätzte Fläche, die Streifen der Widmanstetten'schen Figuren sind kleiner und unregelmäfsiger als bei 1) vielleicht eine Folge davon, dafs die Masse an der Stelle gehämmert wurde wo sie angeschliffen ist, möglich aber auch, dafs die Masse von einem andern Fundort in Mexico stammt, was vielleicht durch Vergleichung auszumachen ist.

6) Ein $8\frac{2}{3}$ Loth schweres Stück von Germar, früherem Professor in Halle gekauft; es hat eine geätzte Fläche mit den gewöhnlichen Figuren.

7) Ein fast 3 Loth schweres Stück aus der Chladni'schen Sammlung mit rundlicher angeschliffener und geätzter Fläche mit den gewöhnlichen Widmanstetten'schen Figuren. Nach dem beiliegenden Zettel von Chladni aus Mexico ohne nähere Angabe des

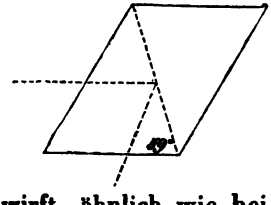
Fundorts, den Figuren nach zu urtheilen wohl vom Toluca-Thal.

8) Ein kleines 1 Loth schweres Bruchstück.

Nur auf der Oberfläche des von Hrn. v. Gerolt gesandten Stückes konnte ich kleine quarzähnliche Körner sitzen sehen; doch gingen dieselben leider noch vor der Untersuchung durch einen unglücklichen Zufall verloren. Die Quarzkrystalle scheinen daher in dem Meteoreisen vom Toluca-Thal doch immer nur selten vorzukommen.

XII. *Verbesserte Construction des Nicol'schen Prismas; von B. Hasert, Prof. in Eisenach.*

Es ist im verflossenen Jahre ein neuer Schnitt für Polarisationsprismen durch Foucault angegeben worden, welcher unter einen Winkel von 59°, von der Grundfläche des Kalkspathrhombus gegen die stumpfen Ecken desselben geführt wird, so wie beigefügte Zeichnung es darstellt.



Diese Prismen werden nicht mit Kitt verbunden, sondern die Schnittflächen werden durch eine Luftschicht getrennt, welche als Spiegelungsmittel dient, und den ordentlichen Strahl zur Seite hinauswirft, ähnlich wie bei dem Nicol'schen Prisma die Balsamschicht. Der Vortheil dieses Schnittes ist: dafs man aus kurzen Stücken Kalkspath, Prismen von grofsen Grundflächen herstellen kann. Die Nachtheile sind folgende:

1) Die Zone der totalen Polarisation wird bis auf die Hälfte der Zonenbreite des Nicol'schen Prismenschnit-

tes vermindert, d. h. der Polarisationswinkel, welcher das Gesichtsfeld bedingt, wird kleiner.

2) Die Ränder der Polarisationszone bekommen einen sehr stark rothen und gelben Saum.

3) Der Lichtverlust beim durchgehenden aufserordentlichen Strahle ist gröfser als beim Nicol'schen Prisma; weil die Differenzen der Brechungs-Indices von Luft und dem aufserordentlichen Strahle gröfser sind als zwischen dem des Balsam und aufserordentlichen Strahles.

4) Die Fehler der Schnittflächen werden doppelt so grofs wie beim Nicol'schen Prisma, weil hier vier unverbundene Planflächen wirken, dort nur zwei.

Das alte Nicol'sche Prisma leidet gleichfalls an einigen Fehlern, welche folgende sind:

1) Durch den sehr grofsen Winkel von 90°, welcher nöthig wird, um Canadabalsam als Spiegelungsschicht anzuwenden, werden sehr lange Kalkspathstücke erfordert, welche Prismen von verhältnifsmäfsig kleinen Grundflächen bedingen.

2) Die Ränder der Polarisationszone sind mit einem stark blauen Saume umgeben.

3) Der zu erhaltende aufserordentliche Strahl erleidet eine Lichtschwächung durch die Differenz der Brechungsindices von Balsam und Kalkspath für den aufserordentlichen Strahl.

Diese Nachtheile lassen sich sämmtlich durch einen neuen Prismenschnitt heben, welchen ich nachstehend angebe.

1) Alles Licht des aufserordentlichen Strahles wird erhalten, wenn die Spiegelungsschicht durch ein Mittel hergestellt wird, dessen Brechungsindex gleich dem des aufserordentlichen Strahles im Kalkspath ist, weil dieser Strahl dann sich nur in homogenen Mitteln bewegt.

2) Hierdurch erreicht man eine Verminderung des Schnittwinkels, welcher statt 90° nur 81° beträgt.

3) Hierdurch lassen sich Prismen von gröfseren Grundflächen aus kürzeren Kalkspathstücken herstellen.

4) Ein so construirtes Prisma hat weder einen rothen, noch einen blauen Saum der Polarisationszone, sondern der Saum hat nur eine schwache secundäre Färbung, unbedeutend blafsgrün, wie er sich bei richtig construirten achromatischen Objectiven zeigt.

Prismen von dieser Construction sind jederzeit von mir zu beziehen.

XIII. *Chrysophan, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung; vom Techniker H. Grothe.*

Bei Versuchen, die auf die practische Anwendung des Chrysophans für die Färberei gerichtet waren, bediente ich mich der Schlofsberger-Döpping'schen Methode der Chrysophangewinnung aus der Wurzel des *Rheum pyramidalis*. Diese Species des Rhabarbers wird in Gärten als Zierpflanze gehegt und liefert grofse Quantitäten Wurzeln, in ziemlich umfangreichen Dimensionen. Den nach obiger Methode gewonnenen von den Harzen Erythroretin und Phäoretin gereinigten und vorher vom Gerbstoff befreiten Rhabarbarextract liefs ich, nach der Beendigung meiner sehr günstig ausgefallenen Färbeversuche, längere Zeit unbeachtet stehen und fand nach geraumer Zeit Krystalle auf der Oberfläche der durch das Verdunsten des Alkohols und Aethers eingedickten Flüssigkeit. Bei näherer Betrachtung zeigten sie sich als klare, sechsseitige Säulen mit etwas geblichem Scheine, die sorgfältig abgetrocknet an der Luft nach und nach verwitterten und endlich in ein weifsgelbes Pulver zerfielen. Sie lösten sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leichter in warmem Weingeiste. Bei 156° C. schmolzen diese Krystalle und erstarrten darauf krystalli-

nisch. — Es ist diese Darstellung von Chrysophankrystalle um so interessanter, als Schlofsberger aus dem alkoholischen Extract nur Krystalle in Form warziger Körner erhielt. — Ich habe auch verschiedene Species der *Rumiceen* untersucht, angeregt durch Thann's Entdeckung, dafs *Rumex patientia* das dem Chrysophan identische *Rumicin* enthält und habe dasselbe gefunden in *Rumex maritimus*, *palustris*, *acutus*, *aquaticus* und *hydrolapathum*, und glaube, dafs der gelbe Farbstoff in *Polygonum fagopyrum* hierher gehört.

XIV. *Aufforderung.*

Nächst einem Quellenverzeichnifs über die Literatur der Meteoriten, das demnächst als Versuch in den Verhandlungen der Frankfurter Senkenbergischen Gesellschaft von mir veröffentlicht werden wird, ist für das Studium der Meteoriten nichts so nothwendig, als

ein Gesammtverzeichnifs aller Meteoriten in den verschiedenen Sammlungen.

Um das hierzu noch fehlende Material zu erlangen, ergeht hiermit an alle Hochschulen, gelehrte Gesellschaften und Privaten die ergebenste Bitte:

um gütige Mittheilung von Meteoritenverzeichnissen mit Gewichtsangaben der einzelnen Fragmente

womöglich bis zu Ende des Sommers 1861.

Bis jetzt wurden mir Verzeichnisse eingesandt von: Amsterdam, Altenburg, Berlin, Emden, Frankfurt a.M. (3 Verz.), Görlitz, Göttingen, Groningen, Harlem (3 Verz.), Innsbruck, Krakau, Leiden, London (Lettsom), Mannheim,

New-Haven, Schaumburg, Stuttgart (2 Verz.), Tübingen, Upsala, Utrecht, Washington, Wien, Würzburg, Kiel.

Zugesagt sind sie von Breslau, Calcutta, Darmstadt, Kopenhagen, London (brit. Museum), Paris (2 Verz.)

Womöglich gegen Ende dieses Jahres 1861 soll dann das Gesammtverzeichnifs veröffentlicht werden.

Jede Mittheilung von Meteoritenverzeichnissen wird mit dem ergebensten Dank entgegengenommen.

Giefsen, Ende April 1861.

Dr. Otto Buchner.

XV. *Neue sympathetische Schrift.*

(Ursprünglich als Manuscript gedruckt.)

Eine saure Auflösung von Eisenchlorid wird so weit verdünnt, dafs damit Geschriebenes beim Eintrocknen gänzlich verschwindet. Diese Schrift hat die Eigenschaft, durch schwefelblausaure Dünste alsbald mit blutrother Farbe sichtbar, durch Ammoniakdunst hingegen abermals unsichtbar zu werden, so zwar, dafs sie sich durch die genannten beiden Mittel beliebig oft hervorrufen und hinwegnehmen läfst. Zu diesem Zwecke hält man die Schrift abwechselnd in den Luftraum zweier nebeneinander stehenden weithalsigen Flaschen, deren erste Vitriol nebst einigen Tropfen einer starken Auflösung von Schwefelcyankalium, deren zweite Aetzammoniak enthält, beides in etwa fingerhoher Schicht.

Der Zusatz von Schwefelkalium mufs von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die daraus entstehenden Dünste sind bekanntlich giftig.

F. G. Schaffgotsch.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1861. ANNALEN No. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXIII.

I. *Ueber die Reibung der Flüssigkeiten;* *von Oskar Emil Meyer aus Varel a. d. Jahde.*

(Fortsetzung von S. 86.)

II.

Apparat.

§. 2.

Der zu meinen Beobachtungen angewandte Apparat war im wesentlichen ebenso eingerichtet, wie der von Coulomb a. a. O. beschriebene. In Fig. 1 Tafel III ist derselbe vollständig abgebildet. Er besteht aus zwei mit einander verbundenen horizontalen Kreisscheiben, von denen die obere eine Theilung trägt, während die untere in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht. Dieser Apparat hängt an einem Metalldrahte, durch dessen Torsion er in Schwingungen versetzt werden kann. Die Beobachtung dieser Schwingungen führte ich, abweichend von Coulomb, durch ein seitwärts aufgestelltes, mit Fadenkreuz versehenes Fernrohr aus, das bei einer Neigung von etwa 45 bis 60 Grad gegen den Horizont auf die Kreistheilung der oberen Scheibe gerichtet war. Coulomb machte diese Beobachtung mit unbewaffnetem Auge, indem er die Drehung der Scheibe gegen eine neben derselben aufgestellte Nadelspitze auf der Theilung ablas.

Die nähere Einrichtung des Apparates zeigt Figur 2 Tafel III im verticalen Querschnitt. Auf einem cylindrischen Messingstabe von etwa $2\frac{1}{2}$ Linien Stärke und 5 Zoll Länge (*aa*) konnten zwei Paar kleiner kreisförmiger Scheiben von 21‴,68 par. Durchmesser und 0‴,58 Dicke (*b*) aus demselben Metall, die mit federnden Hülsen versehen waren, verschoben und durch Ringe (*c*), die auf diese Hülsen ge-

schoben wurden, an jeder beliebigen Stelle des Stabes befestigt werden. Das obere Paar dieser Klemmscheiben diente dazu, eine in der Mitte durchbohrte messingene Scheibe (*d*) von 69‴,60 par. Maafs Durchmesser und 0‴,58 Dicke zu tragen, so dafs gegen die Fläche dieser Scheibe die Axe des Stabes senkrecht gerichtet war. An ihrem Rande trug diese Scheibe eine versilberte Scale, die in 360 Grade getheilt war. Durch das andere Paar der Klemmscheiben konnten 4 verschiedene, ebenfalls in der Mitte durchbohrte Kreisscheiben (*d'*) in derselben Weise, wie die getheilte Scheibe, am Stabe befestigt werden. Diese Scheiben waren bestimmt, in der zu untersuchenden Flüssigkeit zu schwingen. Sie bestanden aus verschiedenen Stoffen, zwei aus Messing, eine aus gewöhnlichem Weifsblech, das auf der Drehbank durch Drücken mit einem stumpfen Instrument eben gemacht war, und die vierte aus Spiegelglas. Die Dimensionen dieser 4 Scheiben waren:

	Durchmesser	Dicke
Kleinere Messingscheibe	50‴,12 par.	0‴,60 par.
Glasscheibe	51 ,68	1 ,27
Gröfsere Messingscheibe	69 ,79	0 ,56
Weifsblechscheibe . .	95 ,31	0 ,22

Durchmesser wie Dicken wurden an jeder Scheibe mehrere an verschiedenen Stellen gemessen. Die für die Durchmesser beobachteten Werthe waren in vollständiger Uebereinstimmung mit einander. Doch zeigten sich bei den beobachteten Werthen der Dicken Abweichungen von 0‴,01 bis 0‴,02. Nur bei der Glasscheibe waren dieselben weit bedeutender. Vier Messungen der Dicke an vier in gleichen Abständen von einander gelegenen Punkten des Randes gaben die Werthe

1‴,30, 1‴,30, 1‴,26, 1‴,21.

Die beiden Flächen der Scheibe waren also nicht genau parallel geschliffen. Die angeführten Messungen wurden mittelst eines Maafsstabes mit verschiebbarem Nonius ausgeführt.

Ueber die kleinere Messingscheibe ist noch zu bemer-

ken, dafs bei der Anfertigung des weiter unten erwähnten Bleirings (*m*) der Durchmesser derselben etwas verkleinert wurde. Er betrug von da an nach einer mikroskopischen Messung nur

49‴,57 par.

Ich werde im Folgenden daher immer angeben, welcher der beiden Werthe bei einem Versuche in die Rechnung einzuführen ist.

Ueber der getheilten Scheibe befand sich an der Axe (*aa*) ein drehbarer seitlicher Arm (*l*), der ein Laufgewicht trug. Dieses diente dazu, die Scheiben in die horizontale Lage zu bringen. Dabei verfuhr ich so, dafs ich neben dem äufseren Rande der Scheiben eine Nähnadel aufstellte, deren Spitze fast die Scheibe berührte. Versetzte ich darauf den Apparat in Schwingungen, so konnte ich mich durch Beobachtung der Nadelspitze mit einer Loupe überzeugen, dafs die Scheiben ihre Schwingungen sowohl in ihrer eigenen Ebene, als auch um ihren Mittelpunkt ausführten.

Die messingene Axe (*aa*) des Apparats trug oben und unten ein Schraubengewinde. Auf das untere konnte eine abgerundete Schraubenmutter (*e*), auf das obere ein der Länge nach durchbohrtes und in zwei auf einander rechtwinkligen Richtungen der Länge nach eingeschnittenes cylindrisches Messingsfück (*f*) aufgeschraubt werden. Diefs letztere trug wieder ein etwas konisches Schraubengewinde, auf das eine birnförmig gestaltete Schraubenmutter (*g*) geschraubt werden konnte. In den Kreuzungspunkt der beiden Einschnitte wurde das Ende des Drahts gesteckt, an dem der Apparat aufgehängt werden sollte, und durch Anziehen der birnförmigen Schraubenmutter zwischen den vier Vierteln des eingeschnittenen Stücks fest eingeklemmt.

Als Aufhängungsdraht wurden nach und nach verschiedene Messingdrähte angewandt. Sie hatten eine Länge von etwa $2\frac{1}{2}'$ und eine Dicke von 0‴,2. Sie waren vor der Anwendung gleichmäfsig ausgeglüht, durch Dehnung gerade gezogen und durch Dehnung und starke Tordirung wieder

möglichst gehärtet. Beim Ausglühen befanden sich die Drähte, um Verbrennung zu verhüten und das Glühen möglichst gleichmäfsig zu machen, in einer Lehmkugel, von derselben durch geöltes Papier getrennt. Diese Kugel wurde getrocknet und in einem grofsen Ofenfeuer zum Weifsglühen erhitzt; nach dem Erkalten wurde die entstandene Ziegelmasse zerschlagen und der Draht herausgenommen.

Das obere Ende des Drahts war auf gleiche Weise gefafst, wie das untere. Das obere Einklemmungsstück (f' und g') war an einen etwas mehr als zolllangen Conus (h) geschraubt, der sich in einer conischen Hülle (i) leicht drehte. Diese Hülle trug einen kleinen versilberten Theilkreis (k), der in 8 gleiche Theile getheilt war. Am Conus (h) befand sich eine geränderte Handhabe mit einem Zeiger (n) für den Theilkreis (k).

Die conische Hülle (i) war vermittelst einer Platte an einem rechtwinkligen Stücke Holz befestigt, das vertical auf zwei hölzernen Säulen von etwa 1′ Länge auf- und abbewegt werden konnte, um die Scheibe beliebig tief in die Flüssigkeit eintauchen zu können. Die hölzernen Säulen standen entweder auf einer Art Galgen oder auf einer horizontalen Stange, deren beide Enden an der Wand befestigt waren.

Die Beobachtung wurde mittelst eines astronomischen Fernrohrs mit Fadenkreuz, das auf die Theilung der Scheibe (d) gerichtet wurde, ausgeführt. Das Fernrohr war meistens unmittelbar an der Wand des Zimmers befestigt.

Der benutzte Apparat gehört dem physikalischen Cabinet der Königsberger Universität. Seine Construction ist von Herrn Professor Neumann angeordnet worden.

§. 3.

Die nächste Aufgabe zur Vorbereitung auf die Beobachtung war die *Bestimmung des Trägheitsmoments*. Diese Bestimmung ist bei kleinen Apparaten, die an einem einzigen Drahte aufgehängt sind, mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, weil das Torsionsmoment des Drahts sich durch

Belastung und auch mit der Zeit bedeutend ändert. Diese Aenderungen sind im Ganzen sehr unregelmäfsig; doch ist zu bemerken, dafs mit der Zeit meistens die Schwingungsdauer des Apparates ab-, also das Torsionsmoment des Drahts zunimmt, vorausgesetzt, dafs der Apparat häufig in Bewegung gesetzt wird.

Zu diesen Uebelständen kommt noch hinzu, dafs die Anwendung der Gaufs'schen Methode, nach der das Trägheitsmoment durch den Einfluſs angehängter Gewichte auf die Schwingungsdauer bestimmt wird, auf Apparate von der Gröfse und der Form wie der beschriebene durchaus unerlaubt ist. Die angehängten Gewichte verändern nämlich die Schwingungsdauer nicht nur durch Vermehrung des Trägheitsmoments, sondern sie verursachen zugleich einen solchen Widerstand der Luft, dafs dieser merklichen Einfluſs auf die Gröfse der Schwingungszeit gewinnt. Man kann sich dieser Methode nur dann mit Vortheil bedienen, wenn der Apparat selbst einen solchen Widerstand an der Luft findet, dafs der von den Gewichten herrührende gegen diesen vernachlässigt werden darf. Zugleich darf das Torsionsmoment des Drahts oder der Drähte nicht merklich durch die Belastung mit den Gewichten geändert werden.

Ich wandte zuerst die Gaufs'sche Methode in der Weise an, dafs ich die Schwingungsdauer des Apparats für sich und aufserdem dieselbe bestimmte, nachdem an zwei gegenüberliegenden Punkten des Umfangs der getheilten Scheibe zwei gleiche Gewichte aufgehängt worden waren. Diese Gewichte bestanden aus bleiernen Cylindern, deren Durchmesser 8‴,70 par. und deren Höhe 23‴,70 und 23‴,40 betrug. An ihrem oberen Ende war ein kleiner messingener Ring zum Aufhängen eingeschraubt. Sie hingen an einem quer über die Scheibe gelegten dünnen silberplattirten Kupferdraht, dessen Länge 104‴,62 war und der 0,060 Grm. wog. Die Gewichte selber wogen zusammen 360,393 Grm. Darnach ist der Werth des Trägheitsmoments der Gewichte und des Aufhängungsdrahts in Bezug auf die Drehungsaxe des Apparats, die Masse des Bleies als homogen vorausgesetzt,

$$M_1 = 439900 \cdot \frac{1}{g}$$

bezogen auf Gramme und pariser Linien als Einheiten. Man findet aus diesem Werthe und den beiden beobachteten Schwingungszeiten das Trägheitsmoment des Apparats

$$M = \frac{T^2}{T_1^2 - T^2} M_1,$$

wenn vorausgesetzt wird, dafs das Torsionsmoment des Drahts sich nicht merklich durch die Belastung verändert. T ist die Schwingungsdauer des Apparates ohne Gewichte, T_1 mit den Gewichten.

Meine Beobachtungen lieferten folgende Resultate für den Apparat

	T	T_1	M
mit der kleineren Messingscheibe	9″,7224	19″,4295	7477
» » » »	9 ,732	19 ,447	7685
» » gröfseren »	10 ,541	17 ,804	12081
» » » »	12 ,3312	20 ,8500	12042
ohne Scheibe	8 ,5265	18 ,8565	5753

Bei der dritten Beobachtung war der Apparat an einem anderen Draht aufgehängt. Die Schwingungszeiten wurden aus je 24 bis 30 in regelmäfsigen Intervallen von 5 Minuten angestellten Beobachtungen der Zeit berechnet, zu der der Apparat seine Gleichgewichtslage passirte. Die Zeitbestimmungen wurden mit einem 0″,4 schlagenden Chronometer gemacht, die Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt. Die Werthe von M beziehen sich auf Centimeter und die Dichtigkeit des Wassers als Einheiten.

Trotz der sehr grofsen Uebereinstimmung der beiden für den Apparat mit der grofsen Scheibe erhaltenen Werthe mufste die bedeutende Abweichung der für den Apparat mit der kleineren Scheibe gefundenen Zahlen Bedenken über die Brauchbarkeit der Methode erregen. Ich änderte deshalb die Methode so ab, dafs es schien, als sei der Widerstand, den die Luft den schwingenden Gewichten bot, aus der Endformel eliminirt. Aus einem und demselben

Messingblech wurden 4 Cylinder von der Gröfse der Bleigewichte angefertigt[1]). Zwei dieser Cylinder wurden mit Blei ausgegossen, zwei dagegen hohl verschlossen. Am oberen Ende trugen diese Gewichte einen Haken mit einer feinen Einkerbung in der Mitte, in der die Schleifen feiner Drähte lagen, an denen sie aufgehängt wurden. Um diese 4 Gewichte in verschiedenen Entfernungen von der Drehungsaxe am Apparat aufhängen zu können, wurden auf einem auf der oberen Fläche der getheilten Scheibe gezogenen Durchmesser (zwischen den Theilstrichen 90 und 270) auf jeder Seite der Axe zwei Paar feiner Löcher durch die Scheibe gebohrt (α und β in der Figur). Durch je zwei entsprechende, auf verschiedenen Seiten befindliche Löcher wurde ein feiner Draht von derselben Sorte, wie früher, gezogen, und die Enden desselben in Schleifen zusammengedrillt. In diese Schleifen wurden die 4 Gewichte gehängt und zwar so, dafs einmal die gefüllten Gewichte, das andere Mal die hohlen in den gröfseren Entfernungen von der Axe hingen. Es wurde bei beiden Anordnungen die Schwingungsdauer des Apparats beobachtet, und aufserdem die Schwingungszeit des unbelasteten Apparats bestimmt.

Durch die angehängten Gewichte wird die umgebende Luft in Bewegung gesetzt. Nach Bessel's Beobachtung (in seiner berühmten Arbeit über die Länge des Secundenpendels, Abh. der Berl. Akad. 1826) und der Erklärung derselben durch Poisson (*Mém. de l'Acad. Vol.* 11) hat diese Mittheilung der Bewegung an die Luft denselben Effect wie eine Vermehrung des Trägheitsmoments. Diese Vermehrung ist nach Poisson

$$= \tfrac{1}{2}\mu L^2,$$

wo μ die Masse der durch den schwingenden Körper ver-

1) Genauer waren die Dimensionen dieser Gewichte, wie sie durch mikroskopische Messung an dem mit No. 4 bezeichneten hohlen gefunden wurden:

Dicke der cylindrischen Wand	0‴,20 par. M.
Durchmesser	8 ,92 »
Höhe	21 ,72 »

drängten Luft, L die Entfernung des Schwerpunkts dieser Luftmasse von der Drehungsaxe bezeichnet. Bei der Untersuchung wurde aber die Reibung unberücksichtigt gelassen.

Ich bezeichne mit m_2 die Masse eines der vollen Gewichte, mit m_1 die eines der leichteren, mit $m_2 \lambda_2^2$ das Trägheitsmoment eines vollen Gewichts in Bezug auf seine Längsaxe, mit $m_1 \lambda_1^2$ dieselbe Gröfse für ein hohles; ferner mit L_2 die Entfernung der äufseren Löcher (genauer die Entfernung des inneren Randes derselben) von der Drehungsaxe, mit L_1 die der inneren Löcher. Aufserdem nenne ich μ_2 und μ_1 die scheinbaren Vermehrungen des Trägheitsmoments, die durch ein in den Entfernungen L_2 und L_1 von der Axe in der Luft schwingendes Gewicht hervorgebracht werden. Diese Gröfsen sind für die vollen und hohlen Gewichte dieselben, da die Oberflächen beider gleich sind. Endlich nenne ich T, T_1 und T_2 die drei beobachteten Schwingungsdauern. Dann ist, wenn ich voraussetze, dafs das Torsionsmoment τ durch die Belastung nicht merklich geändert werde,

$$\left.\begin{aligned} \tau T^2 &= \pi^2 M \\ \tau T_1^2 &= \pi^2 [M + 2m_1 (L_2^2 + \lambda_1^2) + 2m_2 (L_1^2 + \lambda_2^2) \\ &\qquad + 2\mu_2 + 2\mu_1] \\ \tau T_2^2 &= \pi^2 [M + 2m_1 (L_1^2 + \lambda_1^2) + 2m_2 (L_2^2 + \lambda_2^2) \\ &\qquad + 2\mu_1 + 2\mu_2] \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Daraus ergiebt sich eine von μ_1 und μ_2 unabhängige Bestimmung von M.

$$M = 2 \frac{T^2}{T_2^2 - T_1^2} (m_2 - m_1)(L_2^2 - L_1^2) \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Nach dieser Formel habe ich folgende Beobachtungen berechnet. Durch Combination von 10 Wägungen nach der Methode der kleinsten Quadrate ergaben sich folgende Werthe für die 4 Gewichte:

Gewicht No. $1 = m_2 g = 170{,}5654$ Grm.
» » $2 = m'_2 g = 170{,}5639$ »
» » $3 = m_1 g = 25{,}2352$ »
» » $4 = m'_1 g = 25{,}2358$ »

Für die Entfernungen von der Axe, in denen diese Gewichte aufgehängt wurden, also für die Entfernungen der inneren Ränder der Löcher α und β von der Axe, ergaben sich aus 7 mikroskopischen Messungen nach derselben Methode folgende Werthe:

$$L_2 = 28''',2733 \text{ par.} = 6{,}37798 \text{ Cm.}$$
$$L'_2 = 28\ ,3204\ \text{»} = 6{,}38859\ \text{»}$$
$$L_1 = 16\ ,7272\ \text{»} = 3{,}77338\ \text{»}$$
$$L'_1 = 16\ ,8393\ \text{»} = 3{,}79865\ \text{»}$$

Daraus berechne ich, bezogen auf Centimeter,

$$(m_2 - m_1)(L_2^2 - L_1^2) + (m'_2 - m'_1)(L'^2_2 - L'^2_1) = 7676{,}96.$$

Ich beobachtete ferner folgende Werthe der Schwingungsdauern, während am Apparat sich die kleinere Messingscheibe befand,

$$T = 5'',4407$$
$$T_1 = 7\ ,6241$$
$$T_2 = 9\ ,4034$$

in derselben Weise, wie die früher angegebenen, mit dem einzigen Unterschiede, dafs statt des Chronometers eine $\frac{5}{7}$ Secunden schlagende Pendeluhr benutzt wurde. Aus diesen Werthen erhält man nach der obigen Formel, bezogen auf Centimeter,

$$M = 7500{,}5,$$

also einen Werth, der zwischen den früheren Beobachtungen die Mitte hält.

Versucht man, mit Hülfe dieses Werthes aus den oben angegebenen Beobachtungen, bei denen die Bleigewichte angewandt wurden, die Masse der durch diese Bleigewichte in Bewegung gesetzten Luft zu berechnen, so erhält man einmal einen negativen Werth, das andere Mal einen positiven. Dieser letztere fällt noch dazu so grofs aus, dafs man ihn für unmöglich halten mufs. Man findet nämlich, dafs ein Bleicylinder einer Luftmasse die volle Geschwindigkeit des Apparats ertheilen müfste, deren Gewicht 0,566 Grm., deren Volumen also 436 CC. grofs seyn müfste. Der

aus der angegebenen von Poisson aufgestellten Formel folgende Werth ist 50mal kleiner.

Ich versuchte, eine schärfere Bestimmung dieser Gröfse zu erhalten, indem ich die zuletzt angegebenen Beobachtungen so wiederholte, dafs die hohlen Gewichte fehlten und die schwereren nach einander in den beiden Entfernungen von der Axe aufgehängt wurden. Den Beobachtungen entsprechen also die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \tau T^2 &= \pi^2 M \\ \tau T_1^2 &= \pi^2 [M + 2m_2(L_1^2 + \lambda_2^2) + 2\mu_1] \\ \tau T_2^2 &= \pi^2 [M + 2m_2(L_2^2 + \lambda_2^2) + 2\mu_2] \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$\mu_2 - \mu_1 = \frac{T_2^2 - T_1^2}{T^2} \cdot \frac{M}{2} - m_2(L_2^2 - L_1^2) \quad (4)$$

Ich beobachtete

$$T = 5'',4452; \quad T_1 = 7'',0584; \quad T_2 = 9'',2761.$$

Berechne ich hieraus mit Vernachlässigung von $\mu_2 - \mu_1$ das Trägheitsmoment M, so finde ich

$$M = 7374{,}8$$

in demselben Maafs wie früher; ich erhalte also einen viel kleineren Werth als aus den anderen Beobachtungen. In Folge dessen finde ich den unglaublich grofsen Werth

$$\mu_2 - \mu_1 = 99,$$

ebenfalls auf Centimeter bezogen. Setze ich nach Poisson's Formel

$$\mu_2 - \mu_1 = \tfrac{1}{2}\mu(L_2^2 - L_1^2),$$

so finde ich als Gewicht der von einem Messingcylinder mitgeführten Luft

1,8 Grm.,

also einen noch gröfseren Werth als bei den bleiernen Gewichten.

Bei allen diesen Schwingungsbeobachtungen hatte ich mich davor sicher gestellt, dafs durch die Schwingung nicht etwa die Gränze der Elasticität des Drahts überschritten wurde. Die Amplituden, bei denen die beobachteten Schwingungen ausgeführt wurden, für eine volle Schwingung lagen

immer zwischen den äufsersten Gränzen 120° und 20°. Folgende Beobachtungen zeigen, dafs der Draht um mindestens 225° tordirt werden konnte, ehe er die Gränze seiner Elasticität überschritt.

Es wurde zunächst durch das Fernrohr die Ruhelage der Scheibe beobachtet, dann diese durch einen Retortenhalter in derselben festgeklemmt, während der obere Aufhängungspunkt des Drahts gedreht wurde. Diese Drehung wurde an der oberen kleinen Theilung abgelesen; bei dieser Ablesung konnten Fehler von Bruchtheilen eines Grades gemacht werden. Es wurde dann die Schraube des Retortenhalters langsam gelüftet, so dafs die Scheibe ohne Schwingungen in ihre neue Ruhelage sich drehte. Diese wurde wieder durch das Fernrohr beobachtet. Ich beobachtete so folgende Zahlen:

Obere Theilung.	Drehung.	Untere Theilung.	Drehung.
0		326,6	
45	45°	281,9	44°,7
135	90	191,3	90 ,6
270	135	56,0	135 ,3
90	180	237,5	178 ,5
315	225	12,2	225 ,1
180	225	147,2	225 ,0
90	270	238,0	265 ,2
90	360	241,5	357 ,5

Die Gränze der Elasticität ist also erst durch eine Drehung um 270° überschritten.

Es war nach den mitgetheilten Resultaten nicht zu hoffen, dafs bei Aufhängung des Apparats an einem Draht constante Resultate erlangt werden könnten. Zugleich ist ersichtlich, dafs bei dieser Art der Aufhängung nicht entschieden werden kann, ob die gefundenen Abweichungen der Resultate von den Aenderungen des Torsionsmoments oder von dem Einflufs der Luft auf die schwingenden Gewichte herrühren. In der That ist von beiden Ursachen an-

zunehmen, dafs sie in dem Resultat einen merklichen Fehler hervorbringen. Diefs zeigt folgende Betrachtung.

Aus der Theorie der Elasticität folgt, dafs das Torsionsmoment τ in der Weise vom Radius r und der Länge l des Drahts abhängt, dafs

$$\tau = \frac{\pi}{4} \frac{q}{q+1} \lambda \frac{r^4}{l}$$

ist. Hierin ist λ der Elasticitätscoefficient des Drahts und q ein Coefficient, der dadurch definirt ist, dafs eine Vergrösserung Δl von l eine Verkleinerung von r um Δr hervorruft, die in dem Verhältnifs

$$\frac{\Delta l}{l} = q \frac{\Delta r}{r}$$

stehen. Nach Poisson's Theorie der Elasticität und Cagniard de la Tour's Beobachtung ist dieser Coefficient

$$q = 4,$$

nach allen anderen Beobachtungen nicht viel davon verschieden. Der obige Ausdruck für τ gelte für die Belastung des Drahts durch das Gewicht P; für eine gröfsere Belastung $P + \Delta P$ wird dann gelten

$$\tau + \Delta\tau = \frac{\pi}{4} \frac{q}{q+1} \lambda \frac{r^4 - 4r^3 \Delta r}{l + \Delta l},$$

da man, wenn ΔP nicht grofs ist, $(\Delta r)^2$ gegen r^2 wird vernachlässigen können. Hieraus folgt

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = -4\frac{\Delta r}{r} - \frac{\Delta l}{l} = -\left(1 + \frac{4}{q}\right)\frac{\Delta l}{l}$$

also nahezu

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = -2\frac{\Delta l}{l}.$$

Es verringert sich also das Torsionsmoment durch Vermehrung der Belastung. Demnach sind die bisher gefundenen Werthe des Trägheitsmoments (M) kleiner als der wahre Werth M, vorausgesetzt, dafs die Methode keine weiteren Fehler enthält. Es ist angenähert

$$M = \left(1 - \frac{\Delta\tau_1}{\tau_1}\right)(M_1)$$

und für eine zweite Belastung durch Gewichte

$$M = \left(1 - \frac{\Delta\tau_2}{\tau_2}\right)(M_2)$$

und daraus angenähert

$$\frac{\Delta\tau_1}{\tau_1} - \frac{\Delta\tau_2}{\tau_2} = \frac{(M_1)-(M_2)}{M}$$

oder nach den obigen Formeln

$$\frac{\Delta l_2}{l_2} - \frac{\Delta l_1}{l_1} = \frac{(M_1)-(M_2)}{2M}.$$

Diese Formel wende ich auf die beiden Beobachtungen mit den Messinggewichten an, weil in diesen beiden $l_1 = l_2$ ist.

Diese Beobachtungen haben bei gröfserer Belastung einen gröfseren Werth für M gegeben. Sie sind also mit der Formel in Widerspruch. Man mufs demnach noch eine andere Fehlerquelle annehmen. Diese scheint darin zu liegen, dafs die Gröfsen μ_1 und μ_2 nicht allein von L_1 und L_2, sondern auch von der Geschwindigkeit der Bewegung, also von T_1 und T_2 abhängen.

Um die angedeuteten Fragen zu untersuchen, mithin die Anwendbarkeit der Gaufs'schen Methode auf den vorliegenden Fall zu prüfen, wurde der Apparat bifilar aufgehängt. Es wurden dabei einige unwesentliche Aenderungen mit demselben vorgenommen. Um möglichst wenig von ihm fortnehmen zu müssen, wurde die kleine Schraubenmutter (*e*) am unteren Ende der Axe abgenommen und durch eine längere ersetzt, die in eine Schraube endigte, welche in ein rechtwinkliges Stück Messing eingeschraubt werden konnte, das für gewöhnlich zur bifilaren Aufhängung eines anderen Apparats diente. Es hing somit der Apparat auf dem Kopfe, die getheilte Scheibe wurde daher umgekehrt aufgesteckt. Durch diese neue Anordnung hatte der Apparat an Stabilität gewonnen, da die getheilte Scheibe, als die gröfsere, tiefer hing als die kleinere ungetheilte.

Die zur bifilaren Aufhängung dienenden neuen Theile des Apparats sind Figur 3 Taf. III dargestellt. An dem oberen Ende des Apparats befindet sich das erwähnte kleine Parallelepipedum (*a*) aus Messing. An dieses können von je zwei gegenüberliegenden Seiten kleine Messingbleche (*b*)

durch zwei kleine Stahlschrauben (*c*) angeschraubt werden. Die Enden der Drähte werden zwischen diesen Blechen und dem mittleren Stück (*a*) eingeklemmt. Ihre Stelle ist durch eine auf der oberen Fläche von (*a*) gezogene Linie bezeichnet. Diesem Stücke (*a*) mit den Blechen (*b*) entspricht am oberen Theile ein gleiches (*a'*) mit gleichen Blechen (*b'*). Dieses ist durch einen Stab (*d'*) in einem Ringe (*e'*) um eine verticale Axe drehbar aufgehängt, und kann durch die Schraube (*f'*) festgestellt werden. Darüber befindet sich eine Rolle (*g'*).

Zur Aufhängung wurden silberplattirte Kupferdrähte (No. 15) verwandt, die vorher auf die beschriebene Weise ausgeglüht worden waren. Es wurde ein solcher Draht über die Rolle (*g'*) gehängt, die beiden Hälften gerade gestreckt und die Enden ohne Torsion zwischen (*a*) und (*b*) eingespannt. Nachdem der Apparat einige Tage so gehangen hatte, während welcher Zeit er hin und wieder in Schwingungen versetzt wurde, zog ich auch die Schrauben (*c'*) fest an und schnitt den Draht, der über die Rolle (*g'*) lief, ab. Ich konnte somit sicher seyn, dafs beide Drähte in gleicher Spannung waren.

In jeden Draht war vor der Aufhängung eine kleine Vorrichtung eingeschaltet, die zur Bestimmung des Torsionsmoments desselben diente. Dieselbe bestand aus einem kleinen, dünnen Platinbleche α, durch das mit einer Nadel 4 Löcher gebohrt worden waren. In je zwei dieser Löcher fafste ein aus Draht gefertigter Haken. An diesen beiden Haken waren die Hälften eines der Drähte befestigt. Dieselben waren um die zusammengebogenen Schenkel des Hakens gewickelt, und zwar, um das Aufdrillen durch die Oscillationen des Apparats zu vermeiden, so, dafs der Draht erst zwischen den Schenkeln des Hakens hindurchlief und zwischen denselben durch seine eigenen weiteren Windungen um den Haken herum eingepreſst war. In Figur 3 ist die ganze kleine Vorrichtung von beiden Seiten dargestellt.

Die Bestimmung der Torsionskraft eines Drahts geschah auf folgende Weise. Es wurde zunächst die Gleichgewichts-

stellung des Apparats durch das Fernrohr beobachtet. Darauf wurde einer der beschriebenen 4 Haken gelöst und von der andern Seite wieder in das Blech eingehakt, der Draht also um 180° tordirt. Der Apparat wurde möglichst schnell zur Ruhe gebracht, und seine neue Gleichgewichtslage durch das Fernrohr beobachtet. Dieselbe Beobachtung wurde für eine Drehung um 180° in entgegengesetzter Richtung angestellt, und beide Beobachtungen am andern Haken jedes Blechs wiederholt. Ich erhielt auf diese Weise aus den Beobachtungen an jedem Draht 4 Gleichungen von der Form

$$0 = P\frac{ou}{4l}[\sin(\varphi_0 \pm \varphi_1) - \sin\varphi_0] \mp \tau_1[\pi - \varphi_1] \pm \tau_2\varphi_1 \quad (5)$$

durch die die Torsionsmomente τ_1 und τ_2 der Drähte durch das Drehungsmoment der Schwere ausgedrückt werden konnten. In der Formel bezeichnet P das Gewicht des Apparats, o und u die Entfernung der beiden Drähte an den oberen und unteren Einklemmungsstellen, l die Länge der Drähte. Ferner ist φ_0 die Ablenkung des Apparats aus der Gleichgewichtslage, die er in Folge der Schwere einnehmen würde, wenn die Drähte vollständig ohne Torsion eingespannt wären; φ_1 diejenige Ablenkung, die eine Torsion eines Drahts um 180° hervorbringt. Aus den 8 Gleichungen sind die drei Gröfsen τ_1, τ_2 und φ_0 zu bestimmen.

Man könnte dieser Methode zur Bestimmung des Torsionsmoments den Vorwurf machen, dafs die Tordirung um einen so grofsen Winkel das Torsionsmoment ändere, dafs also die Gränze der Elasticität des Drahts überschritten werde. Diesem Einwande zu begegnen, bestimmte ich die Schwingungsdauer des Apparats in seiner normalen Aufhängung und darauf dieselbe, nachdem der eine Draht rechts, der andere links herum um 180° tordirt war. Ich fand aus je 12 Beobachtungen, die wie die bereits angegebenen angestellt wurden, als Werth der auf unendlich kleine Bogen reducirten Schwingungszeit bei normaler Stellung

$$T = 13'',1084,$$

bei getordirten Drähten

$$T = 13'',1054.$$

Dabei war

$$\varphi_0 = 0 \text{ und } \tau_1 = \tau_2 = 0{,}0549 \,.\, P\frac{ou}{4l}$$

gefunden worden. Es haben sich demnach durch die Drehung um 180° die Torsionsmomente um höchstens den zweitausendsten Theil ihres ganzen Werthes vergröfsert.

Auf den so abgeänderten Apparat wandte ich die beschriebene Modification der Gaufs'schen Methode, bei der zwei Paar gleich gestalteter Gewichte benutzt werden, an. In der schon gebrauchten Bezeichnung erhalte ich die Resultate der Beobachtungen dargestellt durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&\left(P\frac{ou}{4l} + \tau_1 + \tau_2\right) T^2 = \pi^2 M \\
&\left(\left[P + 2(m_1+m_2)g\right]\frac{ou}{4l'} + \tau'_1 + \tau'_2\right) T_1^2 \\
&= \pi^2\left[M + 2m_1(L_2^2+\lambda_1^2) + 2m_2(L_1^2+\lambda_2^2) + 2\mu_1 + 2\mu_2\right] \\
&\left(\left[P + 2(m_1+m_2)g\right]\frac{ou}{4l'} + \tau'_1 + \tau'_2\right) T_2^2 \\
&= \pi^2\left[M + 2m_1(L_1^2+\lambda_1^2) + 2m_2(L_2^2+\lambda_2^2) + 2\mu_1 + 2\mu_2\right]
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Hierin sind τ'_1 und τ'_2 die Werthe der Torsionsmomente bei der Belastung der Drähte durch die Gewichte, l' die Länge derselben bei dieser Belastung; die ungestrichenen Buchstaben repräsentiren dieselben Gröfsen für den unbelasteten Apparat.

Aus diesen Gleichungen kann ich das Trägheitsmoment M auf doppelte Weise bestimmen; einmal, wenn o, u und l gemessen sind, aus der ersten Gleichung allein; dann von o und u unabhängig, durch die aus den drei Gleichungen folgende Relation, welche wegen der Gl. (5) ou nicht mehr enthält,

$$M = \frac{P\frac{ou}{4l} + \tau_1 + \tau_2}{\left[P + 2(m_1+m_2)g\right]\frac{ou}{4l'} + \tau'_1 + \tau'_2} \cdot \frac{T^2}{T_2^2 - T_1^2} 2(m_2 - m_1)(L_2^2 - L_1^2) \quad (7)$$

Sind o, u und l' gemessen, so liefern die letzten beiden Gleichungen (6) eine Relation, die zur Controle der Gültigkeit

der beiden Gleichungen verwandt werden kann. Man erhält nämlich durch Subtraction

$$\left([P+2(m_1+m_2)g]\frac{ou}{4l}+\tau'_1+\tau'_2\right)(T_2^2-T_1^2)$$
$$=2\pi^2(m_2-m_1)(L_2^2-L_1^2) \quad . \quad . \quad (8).$$

Ich beobachtete nach den angegebenen Methoden folgende Werthe der Torsionsmomente und der auf unendlich kleine Amplituden reducirten Schwingungszeiten

$$\tau_1=0{,}0551\,.\,P\frac{ou}{4l} \qquad \tau_2=0{,}0535\,.\,P\frac{ou}{4l}$$

$$T=13'',170$$
$$T_1=13'',8122$$
$$T_2=16'',9047$$

$$\tau'_1=0{,}0252\,[P+2(m_1+m_2)g]\frac{ou}{4l} \qquad \tau'_2=0{,}0237\,[P+2(m_1+m_2)g]\frac{ou}{4l}$$

$$T=13'',154$$

$$\tau_1=0{,}0550\,.\,P\frac{ou}{4l} \qquad \tau_2=0{,}0532\,.\,P\frac{ou}{4l}$$

Ferner wurde gefunden

$$P=441{,}538 \text{ Grm.},$$

und es ist nach den bereits angegebenen Werthen

$$2(m_1+m_2)g=391{,}5997 \text{ Grm.}$$
$$2(m_2-m_1)(L_2^2-L_1^2)=7676{,}96.$$

Aufserdem mafs ich

$$l=6'\ 5''\ 8''',5 \text{ par.} = 932''',5 \text{ par. M.}$$

Eine Vergröfserung von l durch die Belastung konnte nicht wahrgenommen werden, sondern ich fand

$$l'=l.$$

Nach Vollendung der angegebenen Beobachtungen wurden die Drähte dicht an der Einklemmung abgeschnitten, und o und u durch ein verschiebbares Mikroskop gemessen. Ich fand als Werth der Entfernungen der Mittelpunkte der Drähte

$$o=3''',88 \text{ par. M.} = 0{,}875 \text{ Cm.},$$
$$u=3''',89 \text{ » » } = 0{,}877 \text{ »}$$
$$ou=0{,}768 \square\text{Cm.}$$

Bei der Berechnung dieser Beobachtungen habe ich für T, τ_1 und τ_2 die arithmetischen Mittelwerthe aus den zu Anfang und zu Ende gefundenen Werthen eingeführt. Ich finde, indem ich M aus der ersten Gleichung (6) berechne,

$$M = 7626$$

bezogen, wie früher auf Centimeter, dagegen aus der Gleichung (7) in demselben Maafse

$$M = 7838.$$

Diese grofse Abweichung läfst schon vermuthen, dafs die Gleichung (8) durch die beobachteten Werthe nicht erfüllt wird. In der That finde ich als Werth der linken Seite

7467

und der rechten

7677

Dieser Mangel an Uebereinstimmung beweist, dafs im vorliegenden Falle die Bestimmung des Trägheitsmoments mit Hülfe der angehängten Gewichte nur zu fehlerhaften Resultaten führen kann. Der Grund hiervon läfst sich aus den mitgetheilten Versuchen nicht angeben; doch ist es nicht unwahrscheinlich, dafs der Hauptfehler durch die Mittheilung der Bewegung an die Luft in Folge der angehängten Gewichte hervorgebracht wird. Denn die Dimensionen der Gewichte sind nicht unbedeutend gegen die des Apparats; dieser aber bietet der Luft kaum einen Widerstand (aufser der Reibung an seinen Flächen, die von ihm zu unterscheiden ist); die Gewichte waren aufserdem sehr nahe neben einander aufgehängt, so dafs die durch eins derselben in der Luft hervorgerufenen Strudel auf die Bewegung des andern wirkten. Auf diese Weise mögen die Gewichte in kleine pendelnde Bewegungen versetzt seyn, welche die Schwingungszeit des Apparats ändern mufsten. Vielleicht auch sind die von den Gewichten bewegten Luftmassen von der Schwingungsdauer abhängig [1]).

1) Welche Voraussetzung man auch über den Widerstand der Luft mache, jedenfalls wird die durch ihn bewirkte Vergröfserung der Schwingungszeit um so kleiner ausfallen, je gröfser M, also je gröfser T ist. Es ist also in der Formel (7) die Differenz $T_2 - T_1$ zu klein, demnach das daraus berechnete M zu grofs.

Ich versuchte noch ein Mittel, Uebereinstimmung der Resultate hervorzubringen. In Folge der Reibung der Luft an den Flächen des Apparats wird die Schwingungsdauer desselben vergrößert. Diese Vergrößerung zu bestimmen, kann man die in der Einleitung mitgetheilten Formeln benutzen, insbesondere die Gleichung (7) § 1, nach welcher die Schwingungszeit T des in der Luft schwingenden Apparats aus der für den luftleeren Raum geltenden T_0 nach der Formel

$$T = T_0\left(1 + \frac{\varepsilon}{\pi} + \ldots\right)$$

abgeleitet werden kann, wenn ε das Decrement der natürlichen Logarithmen der Amplituden des Apparats bezeichnet. Es wird mithin die Schwingungszeit T auf den luftleeren Raum reducirt, wenn sie mit $\left(1 - \frac{\varepsilon}{\pi} \text{ etc.}\right)$ multiplicirt wird.

$$T_0 = T\left(1 - \frac{\varepsilon}{\pi} - \text{etc.}\right)$$

Diese Reduction [1]) bringe ich an den beobachteten Schwingungsdauern an, um sie dann in die Gleichungen (6), (7) und (8) einzusetzen. Die gleichzeitig mit den Schwingungszeiten beobachteten Amplituden des Apparats lassen sich allerdings nur sehr roh durch eine geometrische Progression darstellen. Doch fallen die Abweichungen so unregelmäfsig, dafs die aus je zwei entfernt liegenden Amplituden berechneten Werthe des logarithmischen Decrements fast immer gleich sind. Ich habe daher die beobachteten Reihen unter Annahme des Gesetzes einer geometrischen Progression nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, und habe so folgende, den angegebenen Werthen der Schwingungsdauern zugehörige Werthe von ε [2]) erhalten:

$$T = 13'',170; \qquad \varepsilon = 0{,}00329$$
$$T_1 = 13'',8122; \qquad \varepsilon_1 = 0{,}00619$$
$$T_2 = 16'',9047; \qquad \varepsilon_2 = 0{,}00332$$
$$T = 13'',154; \qquad \varepsilon = 0{,}00342.$$

Dadurch erhalte ich die reducirten Werthe

1) Ueber die Zulässigkeit dieser Reduction sehe man den Schluſs des §. 4.
2) In natürlichen Logarithmen.

$$T = 13'',156$$
$$T_1 = 13'',7850$$
$$T_2 = 16'',8868$$
$$T = 13'',140$$

und setze ich diese in die Gleichung (7) ein, so erhalte ich

$$M = 7813$$

und aus der ersten Gleichung (6)

$$M = 7610,$$

also eine nur wenig gröfsere Uebereinstimmung.

Um endlich noch eine Bestimmung des Trägheitsmoments zu erhalten, die von dem Widerstande der Luft unabhängig ist, wandte ich eine dritte, von Professor Neumann angegebene Methode an, deren Princip mit der Gaufs'schen Aehnlichkeit hat. Es wurde aus Blei ein cylindrischer Ring angefertigt, dessen äufserer Durchmesser gleich dem der kleineren Messingscheibe gemacht wurde [1]). Dieser Bleiring wurde auf die Scheibe so aufgelegt, dafs die äufseren Ränder beider zusammenfielen. Der Apparat wurde in der beschriebenen Weise wieder bifilar aufgehängt und seine Schwingungsdauer bestimmt, einmal mit der Belastung durch den Bleiring, einmal ohne denselben. Aufserdem wurden bei beiden Belastungen die Torsionsmomente der Drähte bestimmt. Das Trägheitsmoment des Bleirings wurde aus seinem Gewicht und seinen Dimensionen berechnet.

Diese Berechnung führt zu einem sehr sicheren Resultate, wenn die Masse des Ringes homogen ist. Das Trägheitsmoment eines Ringes von der Dichtigkeit D und der Höhe h, dessen innerer Radius r_1, dessen äufserer r_2 ist, hat den Werth

$$M' = D \int_0^{2\pi} \int_0^h \int_{r_1}^{r_2} r^3 \, d\varphi \, dz \, dr = \frac{\pi}{2} Dh (r_2^4 - r_1^4).$$

Sein Gewicht ist

1) Bereits S. 194 ist erwähnt, dafs dabei durch eine Unvorsichtigkeit des Mechanicus der Durchmesser der Scheibe um etwa $\frac{1}{2}$ Linie verkleinert wurde.

$$G = Dg \int_0^{2\pi} \int_0^{h} \int_{r_1}^{r_2} r \, d\varphi \, dz \, dr = \pi D g h (r_2^2 - r_1^2).$$

Also ist

$$M' = \frac{G}{2g} (r_2^2 + r_1^2).$$

Diese Formel enthält keine Differenz von zwei beobachteten Gröfsen. Ist der Ring, wie es bei dem von mir angewandten der Fall war, nicht genau cylindrisch, sondern etwas konisch, so ist hierzu noch eine Correction hinzuzufügen, welche von den Unterschieden der beobachteten Werthe der Radien abhängt.

Durch ein ungenaues Auflegen des Ringes auf den äufseren Rand der Scheibe entsteht im Trägheitsmoment nur ein Fehler zweiter Ordnung. Ist der Mittelpunkt des Ringes um die Entfernung Δ gegen die Rotationsaxe verschoben, so ist das Trägheitsmoment in Bezug auf diese

$$M' = D \int_0^{2\pi} \int_0^{h} \int_{r_1 + \Delta\cos\varphi}^{r_2 + \Delta\cos\varphi} r^3 \, d\varphi \, dz \, dr = \frac{\pi}{2} D h (r_2^2 - r_1^2)(r_2^2 + r_1^2 + \tfrac{3}{2}\Delta^2).$$

Der Fehler hängt also von dem Quadrate der Verschiebung ab.

Die Radien des Bleirings wurden mikroskopisch gemessen, nachdem der Ring auf die Scheibe gekittet war. Das Mikroskop wurde auf die Mitte des Lochs in der Scheibe gerichtet, zu einem Rande geschoben und dann auf den andern eingestellt. Die Verschiebung von einem Rande zum andern wurde auf der am Mikroskop angebrachten Theilung abgelesen. Ich wiederholte jede Messung und fand so:

Aeufserer Durchmesser auf der oberen Fläche	= 49‴,45;	49‴,45
Aeufserer Durchmesser auf der unteren Fläche	= 49‴,55;	49‴,54
Innerer Durchmesser (oben und unten)	= 38‴,18;	38‴,18 par. M.

Ferner fand ich das Gewicht des Bleirings

$$G = 281{,}439 \text{ Grm.}$$

Daraus berechne ich sein Trägheitsmoment, bezogen auf Centimeter

$$M' = 6996.$$

Ich beobachtete ferner die Torsionsmomente beim unbelasteten Apparat

$$\tau_1 = \tau_2 = 0{,}0549 \,.\, P\frac{ou}{4l},$$

die Schwingungszeit desselben, auf unendlich kleine Bogen reducirt,

$$T = 13'',1173.$$

Dieser Beobachtung liefs ich eine andere folgen, welche entscheiden sollte, ob die Reibung des Bleirings an der Luft merklichen Einflufs auf die Schwingungszeit haben könne. Um den Rand der Scheibe klebte ich einen Staniolstreifen von der Höhe des Bleirings. Sein Gewicht war 0,3362 Grm. Die darauf beobachtete Schwingungsdauer betrug

$$T' = 13'',1140;$$

ein Beweis, dafs der Einflufs der Luftreibung, die die Schwingungszeit vermehrt haben würde, an dem Staniolstreifen verschwindend klein ist gegen den der unregelmäfsigen Aenderungen der Torsionsmomente.

Ich bestimmte dann die Schwingungszeit des mit dem Bleiring belasteten Apparats und fand dieselbe

$$T_1 = 14'',5344,$$

und darauf die Torsionsmomente

$$\tau'_1 = \tau'_2 = 0{,}0280\,(P + G)\,\frac{ou}{4l}.$$

Endlich wurde noch gemessen

$$l = 932''',2 \text{ par. M.} = 210{,}29 \text{ Cm.},$$

und aus den früheren Beobachtungen entnommen

$$ou = 0{,}768 \square \text{ Cm.}$$

$$P = 441{,}538 \text{ Grm.}$$

Bei allen angegebenen Zeit- und Torsionsbeobachtungen lag die Temperatur zwischen 21°,2 und 22°,0 C.

Die beobachteten Gröfsen sind durch die Relationen verbunden

$$\left.\begin{aligned}(P\,\tfrac{ou}{4l}+\tau_1+\tau_2)\,T^2&=\pi^2 M\\ [(P+G)\,\tfrac{ou}{4l}+\tau'_1+\tau'_2]\,T_1^2&=\pi^2\,(M+M')\end{aligned}\right\}\quad(9).$$

Aus beiden Gleichungen folgt die Formel

$$M=\frac{\left(P\,\frac{ou}{4l}+\tau_1+\tau_2\right)T^2}{\left((P+G)\,\frac{ou}{4l}+\tau'_1+\tau'_2\right)T_1^2-\left(P\,\frac{ou}{4l}+\tau_1+\tau_2\right)T^2}\,M'\qquad(10)$$

aus der das Trägheitsmoment M, unabhängig von der Bestimmung der kleinen Längen o und u erhalten wird. Durch Einsetzung der Zahlenwerthe finde ich

$$M=7656,$$

aus der ersten Gleichung (9)

$$M=7640$$

und endlich aus der zweiten

$$M=7626.$$

Diese Werthe sind noch einer Verbesserung fähig, dadurch dafs die Schwingungszeiten, aus denen sie abgeleitet sind, auf den luftleeren Raum reducirt werden. Diefs geschieht, wie bereits angegeben ist, durch Multiplication mit $\left(1-\frac{\varepsilon}{\pi}\right)$, wo ε das Decrement der natürlichen Logarithmen der Amplituden bezeichnet. Durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die gleichzeitig mit den Schwingungszeiten beobachteten Amplituden fand ich als Werth dieses Decrements beim unbelasteten Apparat

$$\varepsilon=0{,}00378,$$

bei dem durch den Bleiring belasteten

$$\varepsilon_1=0{,}00226.$$

Hierbei aber ist zu bemerken, dafs sich die Amplituden nicht ganz streng durch eine geometrische Reihe darstellen lassen. Die beobachteten und die mit obigen Werthen berechneten Amplituden sind folgende.

Apparat ohne Belastung.		Apparat mit Bleiring.	
beobachtet.	berechnet.	beobachtet.	berechnet.
29°,5	30°,8	36°,3	36°,8
25 ,6	25 ,9	33 ,3	33 ,5
21 ,7	21 ,8	30 ,6	30 ,5
18 ,2	18 ,3	27 ,9	27 ,7
15 ,2	15 ,4	25 ,6	25 ,2
12 ,8	12 ,9	23 ,4	22 ,9
10 ,9	10 ,85	21 ,2	20 ,8
9 ,7	9 ,1	18 ,6	19 ,0
7 ,7	7 ,5	17 ,0	17 ,3
6 ,5	6 ,4	15 ,5	15 ,7
		14 ,1	14 ,3
		12 ,9	13 ,0
		12 ,1	11 ,8

Das Zeitintervall zwischen je zwei Beobachtungen war beim unbelasteten Apparat gleich 46 Schwingungszeiten, beim belasteten gleich 42.

Mit Hülfe der gefundenen Werthe von ε und ε_1 erhalte ich die auf den luftleeren Raum reducirten Schwingungszeiten

$$T = 13'',1016 \qquad T_1 = 14,5240$$

und aus diesen folgende Werthe des Trägheitsmoments, erstens aus Gl. (10)

$$M = 7641,$$

zweitens aus der ersten Gl. (9)

$$M = 7622$$

und endlich aus der zweiten

$$M = 7605.$$

Die so gefundenen Werthe zeigen eine für die beabsichtigten Beobachtungen überaus genügende Uebereinstimmung. Die gröfste Abweichung vom Mittelwerthe beträgt etwa $\frac{1}{420}$ desselben. Die Werthe stimmen ebenso mit dem früher gefundenen (S. 212).

$$M = 7610$$

überein, dem einzigen unter den früheren, gegen dessen

Richtigkeit keine erhebliche Gründe sprechen. Als Mittelwerth aus diesen vier Bestimmungen ergiebt sich

$$M = 7620.$$

Dieser Werth gilt für den bifilar aufgehängten Apparat mit der kleineren Messingscheibe. Um aus demselben den für die unifilare Aufhängung geltenden zu finden, sind einige kleine Correctionen an demselben anzubringen. Es ist das Trägheitsmoment des rechtwinkligen Einklemmungsstücks der Dräthe und des cylindrischen Verbindungsstücks desselben mit dem Apparate von demselben abzuziehen, und dafür das der kleinen abgerundeten Schraubenmutter hinzuzufügen. Das Einklemmungsstück wiegt 3,470 Grm., das cylindrische Zwischenstück 3,799 Grm. und endlich die Schraubenmutter 1,420 Grm. Das Einklemmungsstück hat eine Länge von 5‴,9, eine Breite von 2‴,8 pariser Maafs, das Zwischenstück 2‴,6 Durchmesser, und die Schraubenmutter 3‴,0 Durchmesser. Darnach sind die Trägheitsmomente der 3 Theile, bezogen auf Centimeter,

2,74, 0,18, 0,09,

Die anzubringende Correction beträgt also nur

$$-2{,}83,$$

sie fällt also völlig in die Gränze der möglichen Fehler von M. Der Werth $M = 7620$ kann demnach auch für die unifilare Aufhängung als gültig angesehen werden.

Aus diesem für den Apparat mit der kleineren Scheibe geltenden Werth des Trägheitsmoments habe ich die für Belastung durch die anderen Scheiben gültigen durch Berechnung aus deren Radien und Gewichten abgeleitet. Bei der Gelegenheit habe ich, um die Zulässigkeit einer solchen Berechnung zu prüfen, das Trägheitsmoment eines jeden einzelnen Stücks des Apparats aus seinem Gewicht und seinen Dimensionen berechnet. So habe ich für das Trägheitsmoment des vollständigen Apparats mit der kleineren Messingscheibe den Werth

7543

gefunden. Derselbe stimmt bis auf den 100sten Theil mit dem aus den Schwingungsbeobachtungen abgeleiteten überein. Dafs er zu klein ausfällt, scheint vornehmlich darin

seinen Grund zu haben, dafs die getheilte Scheibe, deren Trägheitsmoment $\frac{3}{4}$ des ganzen ausmacht, nicht homogen ist; ihr Schwerpunkt liegt mehrere Linien vom Mittelpunkte entfernt. Bei den übrigen Metallscheiben liefs sich eine derartige Abweichung nicht bemerken. Ich glaubte daher, deren berechnete Trägheitsmomente als richtig voraussetzen zu dürfen. So fand ich als Werth des Trägheitsmoments des Apparats

ohne Scheibe 5880,
mit der gröfseren Messingscheibe 12390,
mit der Weifsblechscheibe . . 13120,

wiederum bezogen auf Centimeter und die Dichtigkeit des Wassers als Einheiten.

Bei der Glasscheibe habe ich ihrer ungleichen Dicke wegen Anstand genommen, diese Berechnung auszuführen, Ich habe deshalb bei Gelegenheit der im folgenden §. mitgetheilten Beobachtungen, die mit allen Scheiben angestellt wurden, die Schwingungsdauer des Apparats mit der Glasscheibe mit der des mit der kleineren Messingscheibe belasteten Apparats verglichen und daraus das Trägheitsmoment des Apparats

mit der Glasscheibe gleich . . . 7200

gefunden. Dafs diese Vergleichung, trotz des Einflusses der Luftreibung erlaubt ist, unterliegt keinem Zweifel, da Trägheitsmoment und Radius beider Scheiben nahezu gleich sind.

Es sey mir erlaubt, hier eine beiläufige Bemerkung über die Aenderung der Torsionsmomente ausgeglühter Drähte durch vergröfserte Belastung anzuschliefsen.

Führe ich in die oben angegebenen Werthe der Torsionsmomente der Drähte die numerischen Werthe der Belastungen ein, so erhalte ich für die Torsionsmomente bei der ersten bifilaren Aufhängung und bei unbelastetem Apparate

$$\tau_1 = 24{,}3\,\frac{\sigma u}{4l}; \quad \tau_2 = 23{,}5\,\frac{\sigma u}{4l},$$

dagegen bei Belastung durch die vier Gewichte

$$\tau'_1 = 21{,}0\,\frac{\sigma u}{4l}; \quad \tau'_2 = 19{,}7\,\frac{\sigma u}{4l};$$

ebenso bei der zweiten Aufhängung und bei unbelastetem Apparate

$$\tau_1 = \tau_2 = 24{,}3\,\frac{\sigma u}{4l}$$

und bei Belastung durch den Bleiring

$$\tau'_1 = \tau'_2 = 20{,}5\,\frac{\sigma u}{4l}.$$

Das Torsionsmoment nimmt also mit wachsender Belastung in bedeutendem Grade ab, ohne dafs sich die Länge der Drähte durch dieselbe merklich ändert. Es ist also die Seite 204 abgeleitete Relation

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = -2\,\frac{\Delta l}{l}$$

nicht auf geglühte Kupferdrähte anwendbar; ebenso wenig die andere

$$\frac{\tau}{\tau'} = \left(\frac{l'}{l}\right)^3$$

welche sich aus der schon benutzten Gleichung

$$\tau = \frac{\pi}{4}\,\frac{q}{q+1}\,\lambda\,\frac{r^4}{l}$$

durch Einführung der Hypothese ergiebt, dafs durch die Belastung und die dadurch hervorgebrachte Dehnung keine Aenderung der Dichtigkeit des Drahts eintrete, dafs also

$$r^2 l = (r+\Delta r)^2 (l+\Delta l) = (r+\Delta r)^2 l'^2$$

sey.

III.

Beobachtungen zur Prüfung der Theorie.

§. 4.

Bei einer Prüfung der entwickelten Theorie durch die Beobachtung ist zunächst zu untersuchen, ob die Amplituden der Scheibe in der That das Gesetz einer geometrischen Reihe befolgen und in welchen Gränzen. Als Beispiel hierfür wähle ich meine erste Beobachtung. Dieselbe wurde mit der gröfseren Messingscheibe angestellt. Diese

war 9 par. Linien tief in Brunnenwasser von 11°,0 C. eingetaucht, das sich in einem Zinkgefäfs befand, dessen Radius etwa 2 Zoll gröfser war als der der Scheibe. Folgende Tabelle enthält in der ersten Columne die beobachtete Doppelamplitude, in der zweiten, deren Briggs'schen Logarithmus, in der dritten die Differenz der auf einander folgenden Logarithmen.

184°,4	2,2658	
141 ,6	2,1511	0,1147
110 ,6	2,0438	0,1073
87 ,9	1,9440	0,0998
69 ,3	1,8407	0,1033
54 ,5	1,7364	0,1043
42 ,9	1,6325	0,1039
33 ,8	1,5289	0,1035
26 ,6	1,4249	0,1040
20 ,8	1,3181	0,1068
16 ,2	1,2095	0,1085
12 ,8	1,1072	0,1023
10 ,2	1,0086	0,1086
8 ,1	0,9085	0,1001
6 ,4	0,8062	0,1023

Die in der letzten Columne enthaltenen Zahlen sollten nach der Theorie gleich seyn. Sie sind es nicht vollständig; namentlich zeigt die erste Differenz eine grofse Abweichung. Diefs rührt daher, dafs beim Beginn der Beobachtung die Bewegung noch nicht so lange gedauert hatte, als nöthig war, um die in den Schlufsformeln der Theorie gemachten Annäherungen rechtfertigen zu können. Ich hatte in der That nur drei oder vier Schwingungen vorübergehen lassen, als ich die Beobachtung begann. Die folgenden Werthe des Decrements sind constanter, sie weichen vom Mittelwerthe höchstens um etwa den 25sten Theil desselben ab. Bessere Uebereinstimmung findet man, wenn man je zwei entfernt liegende Beobachtungen benutzt, den Werth des Decrements zu berechnen. So finde ich aus

der zweiten und letzten, der dritten und vorletzten Beobachtung u. s. f. als Werthe des Decrements

0,1034; 0,1032; 0,1050; 0,1048 u. s. w.

Zahlen, die um weniger als ihren hundertsten Theil von ihrem Mittelwerthe abweichen. Es ist demnach als erwiesen anzusehen, dafs die Amplituden nach dem Gesetz einer geometrischen Progression abnehmen.

Hieran schliefst sich die Frage, in welcher Weise die Geschwindigkeit eines Flüssigkeitstheilchens mit wachsender Entfernung von der Scheibe abnimmt. Ich habe keine directe Versuche angestellt, die Richtigkeit des theoretisch gefundenen Gesetzes nachzuweisen. Ich habe mich nur überzeugt, dafs die Bewegung in aufserordentlich geringer Entfernung von der Scheibe als verschwindend klein gegen die der Scheibe zu betrachten ist. Der soeben mitgetheilten Beobachtung liefs ich in derselben Weise eine andere folgen, bei der der Rand der Scheibe nur einen Zoll von der Wand des Gefäfses entfernt war. Ich fand aus je zwei entfernt liegenden Beobachtungen die Werthe des Decrements, ebenfalls in Briggs'schen Logarithmen,

0,1031; 0,1040; 0,1038; 0,1036.

Brachte ich darauf die Scheibe wieder in die Mitte des Gefäfses, so fand ich auf dieselbe Weise die Werthe:

0,1040; 0,1042; 0,1040; 0,1044.

Während der Beobachtung war die Temperatur des angewandten Wassers von 11°,0 C. auf 11°,5 C. gestiegen. Aus allen drei Beobachtungen erhalte ich als mittlere Werthe aus obigen Zahlen

0,1041
0,1036
0,1041.

Der Einfluſs der Gefäfswand auf die Bewegung der Scheibe ist also nicht zu bemerken, d. h. die Bewegung der Scheibe pflanzt sich nicht einen Zoll weit in die Flüssigkeit hinein fort. Man kann sich, wie ich bereits erwähnt habe, leicht überzeugen, dafs sie bereits in sehr viel geringerer Entfernung verschwindet, indem man nämlich die

Scheibe dicht unter die Oberfläche bringt und die Oberfläche mit leichten Körpern bestreut.

Bequemer läfst sich die Frage nach der gesuchten Entfernung, bis zu welcher sich die Bewegung der Scheibe merklich fortpflanzt, entscheiden, indem man die Scheibe in verschiedenen Tiefen unter der Oberfläche beobachtet. Diese Versuche habe ich zweimal angestellt, einmal mit Brunnenwasser, das drei Tage an der Luft gestanden hatte, einmal mit frisch geschöpftem Brunnenwasser. Die Scheibe hing an einem andern Draht, als bei den vorher angegebenen Beobachtungen; die Zahlen sind also nicht mit den früheren vergleichbar.

Die Temperatur des abgestandenen Wassers war 17°,4 C. Ich fand, indem ich in der angedeuteten Weise das Mittel aus den beobachteten Werthen zog, folgende Werthe des logarithmischen Decrements für Briggs'sche Logarithmen. Berührte die Scheibe nur mit der unteren Fläche die Oberfläche des Wassers, so ergab sich

0,0555;

tauchte ich sie so tief ein, als nöthig war, dafs das Wasser sich über ihr vereinigte, also bis zur Tiefe der capillaren Erhebungen am Rande eines Gefäfses, so fand ich für dieselbe Gröfse

0,741;

bei 3‴ (par. Maafs) Tiefe beobachtete ich

0,1040,

bei 6‴ Tiefe

0,1043

und endlich bei 12‴ Tiefe

0,1041.

Ebenso fand ich bei dem frischen Brunnenwasser, dessen Temperatur während des Versuchs von 12,5 auf 13°,2 C. stieg, bei Berührung der Oberfläche mit der unteren Seite

0,0539,

beim Eintauchen bis zur Tiefe der capillaren Höhe

0,0917,

bei 12‴ Tiefe

0,1106

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs in höchstens 3 Linien Entfernung von der Scheibe die Geschwindigkeit der Flüssigkeit weniger als den hundertsten Theil von der der Scheibe beträgt. Diefs ist in aufserordentlicher Uebereinstimmung mit dem berechneten Werthe dieser Entfernung, den man aus der theoretisch abgeleiteten Formel unter Benutzung des beobachteten Werths von η erhält.

Zugleich folgt aus den Beobachtungen als zweites bemerkenswerthes Resultat, dafs die capillare Erhebung des Wassers am Rande der halb eingetauchten Scheibe keinen Einflufs auf die Bewegung der Flüssigkeit wie der Scheibe ausübt. Denn sollen die Formeln des §. 1 auf dieses Experiment angewandt werden, so ist in denselben R^4 durch $\frac{1}{2} R^4$ zu ersetzen. Mit Vernachlässigung des Quadrats des logarithmischen Decrements gegen dieses selber, findet man also dieses im Falle der halb eingetauchten Scheibe halb so grofs wie im Falle der vollständig eingetauchten, vorausgesetzt dafs die Beschaffenheit der Oberfläche den Vorgang nicht alterirt. Verdopple ich nun die für die halb eingetauchte Scheibe gefundenen Decremente

0,0555 und 0,0539,

so finde ich die Zahlen

0,1110 und 0,1078,

die von den für die ganz eingetauchte Scheibe beobachteten

0,1041 und 0,1106

nicht viel verschieden sind. Dasselbe Resultat hatte ein mit der kleineren Messingscheibe angestellter Versuch; ich fand für die halb eingetauchte Scheibe bei einer Temperatur des Wassers von 19°,0 C.

$$0{,}02028 = \tfrac{1}{2} \cdot 0{,}04056$$

und für die ganz eingetauchte

0,0412.

Kann man diefs Resultat als eine Bestätigung der Theorie ansehen, so gilt dasselbe von der Relation zwischen der Vergröfserung der Schwingungsdauer durch die Reibung der Flüssigkeit bei halb und ganz eingetauchter Scheibe. Nach der Theorie soll dieselbe im letzteren Falle angenähert dop-

pelt so grofs seyn wie im ersteren. Diefs bestätigen folgende zwei Beobachtungen. Der Apparat hatte mit der gröfseren Scheibe in der Luft eine Schwingungsdauer von

12″,374;

wurde die Scheibe in Wasser von 17°,75 C. halb eingetaucht, so betrug die Schwingungszeit

12″,823,

sie wurde also durch die Reibung an der unteren Fläche vermehrt um

$0'',449 = \frac{1}{2} . 0'',898$;

tauchte ich die Scheibe ganz, etwa 1″ tief, ein, so fand ich

13″,263,

also eine Vermehrung von

0″,889.

Ebenso fand ich die Schwingungsdauer des Apparats mit der kleineren Messingscheibe in der Luft

9″,733,

und, war die Scheibe zur Hälfte in Wasser von 19°,0 C. eingetaucht,

9″,860,

und bei völliger Eintauchung bis zur Tiefe von etwa 1″

10″,00.

Die Vermehrungen betrugen also

$0'',127 = \frac{1}{2} . 0'',254$ und 0″,267.

Nach der Theorie soll ferner diese Zunahme der Schwingungsdauer in Folge der Reibung der Flüssigkeit dem Unterschiede der logarithmischen Decremente bei Schwingungen in der Flüssigkeit und in der Luft proportional seyn; oder genauer, es soll nach der im §. 1. gebrauchten Bezeichnung die Gleichung

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\pi}$$

erfüllt seyn.

Folgende Tabelle enthält die zur Prüfung dieses Gesetzes angestellten Beobachtungen.

Flüssigkeit.	Temp.	T'	T_0	(ε)	$(\varepsilon - \varepsilon_0)$	$\frac{T - T_0}{T_0}$	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\pi}$	Differenz.
Brunnenwasser	15°,2 C.	10″,00	9″,73	0,0412	0,0400	0,028	0,0293	+0,0013
Destillirtes Wasser	15 ,5	5 ,568	5 ,463	0,03075	0,02977	0,019	0,0218	+0,0028
Alaunlösung 1	14 ,4	6 ,45	6 ,31	0,0440	0,0396	0,022	0,0290	+0,0070
Natronsalpeterlös. 1	18 ,2	6 ,65	»	0,0695	0,0649	0,054	0,0476	−0,0064
» » 2	17 ,3	6 ,52	»	0,0581	0,0535	0,033	0,0392	+0,0062
» » 4	16 ,8	6 ,49	»	0,0422	0,0376	0,028	0,0276	−0,0004
Destillirtes Wasser	18 ,2	6 ,43	»	0,0382	0,0336	0,019	0,0246	+0,0056
Rüböl	12 ,4	10 ,3	8 ,04	0,360	0,359	0,29	0,263	−0,027
»	13 ,9	10 ,0	»	0,347	0,346	0,25	0,254	+0,004
»	18 ,1	9 ,4	»	0,268	0,267	0,17	0,196	+0,026
»	24 ,5	8 ,8	»	0,223	0,222	0,10	0,162	+0,062
»	29 ,5	8 ,8	»	0,198	0,197	0,10	0,144	+0,044
»	31 ,6	8 ,8	»	0,190	0,189	0,10	0,138	+0,038

In dieser Tabelle enthält die erste Columne die Bezeichnung der angewandten Flüssigkeit, die zweite die Temperatur derselben in Centesimalgraden, die dritte die Schwingungsdauer in der Flüssigkeit, die vierte dieselbe in der Luft, die fünfte das logarithmische Decrement der Amplituden in der Flüssigkeit, in Briggs'schen Logarithmen, die sechste dasselbe verkleinert um das Decrement bei Schwingungen in der Luft ebenfalls in Brigg'schen Logarithmen, die siebente ist aus der dritten und vierten berechnet, die achte aus der sechsten und auf natürliche Logarithmen reducirt, die neunte enthält die Differenz der beiden letzten.

Die Uebereinstimmung der beiden vorletzten Columnen ist so grofs, wie man erwarten darf, da der Werth von T mit Ausnahme der beiden ersten Beobachtungen nur durch eine einzige Messung von einigen Schwingungsdauern bestimmt worden ist.

Zu allen in vorstehender Tabelle enthaltenen Beobachtungen diente die kleinere Messingscheibe. Ich werde weiter unten noch eine Versuchsreihe über denselben Gegengenstand angeben, die mit allen Scheiben ausgeführt wurde.

Ich wende mich vorher zu einer andern Prüfung der Theorie, deren Zweck namentlich der ist, zu entscheiden, ob die von mir angewandten Scheiben grofs genug sind, um die bei Herleitung der Theorie gemachten Annäherungen rechtfertigen zu können, ich meine, zur Prüfung des Gesetzes, nach welchem das logarithmische Decrement vom Radius der Scheibe abhängen soll.

Die Resultate der ersten Reihe von Beobachtungen, welche zu der genannten Prüfung der Theorie dienen sollten, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

		Temperatur.	Logar. Decr.
3	Grofse Messingscheibe	15°,9 C.	0,0987
4	Kleinere » [1])	16 ,0	0,0407
2	» »	15 ,75	0,0404
1	Apparat ohne Scheibe[2])	15 ,6	0,00420
5	» » »	16 ,1	0,00412

1) mit dem anfänglichen gröfseren Radius.

2) d. h. nur mit den kleinen Einklemmungsscheiben.

Die erste Columne enthält die Ordnungszahlen der Beobachtungen, die zweite die Angabe der angewandten Scheibe, die dritte die Temperatur des zum Versuche benutzten Brunnenwassers, die vierte das logarithmische Decrement in Briggs'schen Logarithmen. Aufserdem wurde bei Anwendung der gröfseren Scheibe beobachtet die Schwingungsdauer in der Luft

$$T = 10'',54$$

und das logarithmische Decrement der Schwingungen derselben in der Luft

$$0{,}0020,$$

ebenfalls in Briggs'schen Logarithmen. Die Ausführung der gleichen Beobachtungen für die kleinere Scheibe und den Apparat ohne Scheibe wurde leider dadurch verhindert, dafs der benutzte Draht verbogen und dadurch zur ferneren Benutzung untauglich wurde.

Ich habe daher diese Beobachtungen unter der Voraussetzung in die Rechnung eingeführt, dafs das logarithmische Decrement der Amplituden in der Luft für alle 3 Anordnungen des Apparats dasselbe sey, und dafs das Torsionsmoment des Drahts durch die Belastung durch die Scheibe nicht erheblich geändert werde. Ich habe mich daher auch mit der ersten angenäherten Form des Gesetzes begnügt, und zwar demselben die Gestalt

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)\, M^{\frac{1}{4}}}{\left(R + \frac{\delta}{2}\right)^4} = \text{const.}$$

gegeben. Als Werth dieser Constanten finde ich aus den angeführten Beobachtungen, nachdem dieselben durch lineare Interpolation auf 15°,9 C. reducirt sind, für natürliche Logarithmen:

gröfsere Messingscheibe:	0,0656
kleinere Messingscheibe:	0,0687
Apparat ohne Scheibe:	0,0847

Die grofse Abweichung für den Apparat ohne Scheibe kann nicht auffallen, da die Einklemmungsscheiben einen

sehr kleinen Radius haben. Es sind daher die Voraussezzungen der Theorie nicht erfüllt, und aufserdem ist die Reibung des Wassers an dem zum Theil mit eingetauchten Stiel des Apparats nicht gegen die an dieser kleinen Scheibe zu vernachlässigen. Will ich die Reibung am Stiel mit in Rechnung ziehen, so habe ich das Gesetz in der Form

$$\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)\,M^{\frac{2}{4}}-(\varepsilon_s-\varepsilon_0)\,M_s^{\frac{2}{4}}}{\left(R+\frac{\delta}{2}\right)^4-\left(R_s+\frac{\delta_s}{2}\right)^4}=\text{const.}$$

in die Rechnung einzuführen, wo ε_s und M_s das logarithmische Decrement und das Trägheitsmoment des Apparats ohne Scheibe, R_s und δ_s Radius und Dicke der Einklemmungsscheiben bezeichnen. So erhalte ich als Werth der Constanten aus der Beobachtung mit der

gröfseren Scheibe: 0,0656
kleineren Scheibe: 0,0669.

Die Uebereinstimmung ist also jetzt weit gröfser als bei der ersten ungenaueren Berechnung.

Einen ähnlichen Grad von Uebereinstimmung zeigt eine zweite Reihe von Beobachtungen, die ebenfalls mit den beiden Messingscheiben in Brunnenwasser, aber mit einem andern Aufhängungsdrahte angestellt wurden. Die Temperatur des Wassers war 14°,75 C. Der Radius der kleineren Scheibe ist der ursprüngliche gröfsere. Die angegebenen logarithmischen Decremente beziehen sich auf Briggsche Logarithmen.

	Logarithm. Decr. im Wasser	Logarithm. Decr. in d. Luft	Schwingungszeit in d. Luft
Kleinere Scheibe	0,0420	0,0013	9″,72
Gröfsere Scheibe	0,1057		12 ,33
Apparat ohne Scheibe	0,0026		8 ,53

Nehme ich wieder an, dafs das logarithmische Decrement der Schwingungen in der Luft für alle drei Versuche dasselbe ist, und berechne die Versuche nach der zuletzt angegebenen Formel, so finde ich als Werthe der Constanten aus der Beobachtung mit der

gröfseren Scheibe: 0,0713
kleineren Scheibe: 0,0723.

Nehme ich dagegen auf die Aenderung des Torsionsmoments mit der Belastung Rücksicht, schreibe also das Gesetz in der strengeren Form

$$\frac{\frac{\varepsilon M}{\sqrt{T_0}} - \frac{\varepsilon_s M_s}{\sqrt{T_s}}}{\left(R+\frac{\delta}{2}\right)^4 - \left(R_s+\frac{\delta_s}{2}\right)^4} = \text{const.},$$

wo $T_s = 8'',53$ ist, so finde ich für die Constante die Werthe:

gröfsere Scheibe: 0,214
kleinere Scheibe: 0,217,

also eine Uebereinstimmung von derselben Ordnung. Die aus den Beobachtungen mit der kleineren Scheibe berechneten Werthe der Constanten sind immer um etwa den 70sten Theil des ganzen Werths gröfser.

Endlich habe ich noch eine Reihe von Beobachtungen mit allen Scheiben angestellt, theils in der Absicht, die zuletzt erörterten Gesetze durch schärfere Beobachtung und strengere Rechnung zu prüfen, theils zu dem Zwecke, die bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung, dafs das Wasser fest an der Oberfläche der Scheiben hafte, dafs also die Constante E der äufseren Reibung unendlich grofs sey, für die angewandten Scheiben als richtig nachzuweisen.

Bei den Versuchen vergröfserte ich, um eine längere Reihe von Beobachtungen jedes logarithmischen Decrements und jeder Schwingungsdauer zu erhalten, das Trägheitsmoment des Apparats um das des früher beschriebenen Bleirings. Ich legte denselben auf die getheilte Scheibe, auf der seine richtige Lage durch feine Striche markirt wurde. Ich habe denselben auch bei manchen andern Beobachtungen, bei denen ich eine längere Dauer der Schwingungen wünchte, benutzt. Er ist deshalb in der beigelegten Zeichnung des Apparats (Fig. 2, *m*, Taf. III) in dieser Lage dargestellt. Ich beobachtete die Schwingungen der Scheiben in der Luft und in destillirtem Wasser, und zwar be-

stimmte ich logarithmisches Decrement und Schwingungsdauer in der Luft gleichzeitig durch Beobachtungen in Intervallen von 5 Minuten, ferner nach einander das logarithmische Decrement im Wasser durch Beobachtung jeder Schwingung und die Schwingungsdauer im Wasser durch so häufige Beobachtung, als das Zählen der Uhrschläge erlaubte. Ich wiederholte in der Regel diese Beobachtung so lange, bis die Doppelamplitude des Apparats von der anfänglichen von 120° auf 20° sich erniedrigt hatte. Aus jeder Reihe von Beobachtungen wurde die gesuchte Gröfse nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In folgender Tabelle habe ich bei jeder Gröfse die Anzahl der Beobachtungen angegeben, aus der dieselbe abgeleitet ist. Dabei bedeutet *), dafs die Beobachtungen zwei verschiedenen Reihen angehören; **), dafs 3 Reihen zur Berechnung dienten. Die aufgeführten logarithmischen Decremente sind auf Briggs'sche Logarithmen bezogen. Der Durchmesser der kleineren Scheibe ist bei diesen Beobachtungen der kleinere 49‴,57 par.

	Temperatur der Luft	Schwingungszeit in der Luft	Logarithm. Decrem.	Anzahl der Beobachtungen	Temperatur der Luft	Temperatur des Wassers	Schwingungszeit im Wasser	Anzahl der Beobachtungen	Temperatur der Luft	Temperatur des Wassers	Logarithm. Decrem. im Wasser	Anzahl der Beobachtungen
Glasscheibe	16°,8C.	7″,9026	0,000723	30	16°,9 C.	16°,0 C.	8″,0264	10	17°,3C.	16°,1C.	0,02532	39
Kleinere Messingsch.	16 ,9	8 ,0272	0,000935	16	16 ,4	15 ,1	8 ,1333	9	16 ,4	15 ,1	0,02078	38
Gröfsere Messingsch.	16 ,5	9 ,2252	0,000837	28	17 ,4	14 ,9	9 ,6192	16*)	17 ,4	14 ,9	0,05995	33*)
Weifsblechscheibe	17 ,3	9 ,4220	0,001690	15	18 ,1	14 ,0	11 ,05	10**)	15 ,8	13 ,95	0,17916	20**)
Ohne Scheibe	18 ,0	7 ,5370	0,000608	32	21 ,55	17 ,3	7 ,5471	13	21 ,55	17 ,3	0,00166	13
Weifsblechscheibe	21 ,5	9 ,4450	0,001624	16	21 ,2	18 ,7	10 ,913	11**)	21 ,2	18 ,7	0,16951	11*)
Gröfsere Messingsch.	18 ,55	9 ,2323	0,000828	26	20 ,1	16 ,85	9 ,6680	13*)	20 ,1	16 ,85	0,05891	17
Kleinere Messingsch.	20 ,15	8 ,0284[1])	0,000673	26	17 ,8	14 ,85	8 ,1368	18	17 ,5	14 ,85	0,02097	38
Glasscheibe	18 ,6	7 ,9113[1])	0,000711	28	18 ,9	15 ,9	8 ,0407	18	18 ,9	15 ,9	0,02544	38

Um diese Beobachtungen auf die Gesetze der Reibung des Wassers anwenden zu können, reducire ich dieselben durch lineare Interpolation auf eine Wassertemperatur von 15°,5 C. Es entsteht dabei ein Zweifel über die Lufttemperatur, auf die die so reducirten Beobachtungen sich beziehen. Ich habe angenommen, dafs die dem reducirten Werthe angehörige Lufttemperatur auf dieselbe Weise der Interpolation aus den beiden beobachteten Werthen erhalten wird. Auf dieselbe Lufttemperatur habe ich die entsprechenden in der Luft angestellten Beobachtungen, ebenfalls durch lineare Interpolation, reducirt. So habe ich folgende reducirte Werthe erhalten.

1) Aus diesen beiden Beobachtungen, die unmittelbar nach einander angestellt wurden, ist der S. 218 angegebene Werth des Trägheitsmoments des Apparats mit der Glasscheibe berechnet worden.

	Temperatur der Luft	Logarithm. Decr. im Wasser	Logarithm. Decr. in der Luft	Differenz	Temperatur der Luft	Schwingungszeit im Wasser	Schwingungszeit in der Luft	Differenz
Ohne Scheibe	17°,6 C.	0,00166	0,00061	0,00105	20°,0 C.	7″,5471	7″,5370	0″,0101
Kleinere Messingscheibe	17 ,0	0,02065	0,00093	0,01972	17 ,0	8 ,1277	8 ,0273	0 ,1004
Glasscheibe	18 ,1	0,02567	0,00071	0,02496	17 ,9	8 ,0979	7 ,9079	0 ,1900
Gröfsere Messingscheibe	18 ,7	0,05963	0,00083	0,05880	18 ,7	9 ,6344	9 ,2329	0 ,4015
Weifsblechscheibe	18 ,5	0,17601	0,00167	0,17434	19 ,1	11 ,00	9 ,4318	1 ,57

Hier sind die Scheiben nach der Gröfse geordnet.

Nach der Theorie sollen diese Beobachtungen angenähert dem Gesetze genügen, dafs

$$\frac{M}{R^4+2R^3\delta}\,\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\sqrt{T_0}}=\text{Const.}$$

ist, oder dafs, abgesehen von der Aenderung des Torsionsmoments durch die Belastung

$$\frac{T_0^{\frac{3}{2}}}{R^4+2R^3\delta}(\varepsilon-\varepsilon_0)=\text{Const.}$$

sey. Berechne ich den Werth dieser Constanten aus den angegebenen Zahlen, so finde ich, bezogen auf Briggs'sche Logarithmen, aus der Beobachtung an

dem Apparat ohne Scheibe	0,0005517
der kleineren Messingscheibe	0,0004379
der Glasscheibe	0,0004378
der gröfseren Messingscheibe	0,0004163
der Weifsblechscheibe	0,0003747.

Diese Zahlen zeigen also statt der gewünschten Uebereinstimmung die regelmäfsigste Abnahme mit wachsendem Radius der Scheibe.

Berechne ich aber die Constante nach der strengen Form des Gesetzes

$$\text{const.} = \frac{T_0^{\frac{3}{2}}}{R^4+2R^3\delta}\left[\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}+\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^2+\frac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^3+\frac{9}{4}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^4+\ldots\ldots\right]$$

wo jetzt ε und ε_0 die natürlichen Logarithmen, also das 2,3025fache der angegebenen logarithmischen Decremente, bezeichnen, so erhalte ich als Werthe der Constanten aus der Beobachtung an

dem Apparat ohne Scheibe	0,0004047
der kleineren Messingscheibe	0,0003257
der Glasscheibe	0,0003269
der gröfseren Messingscheibe	0,0003190
der Weifsblechscheibe	0,0003166.

Berücksichtige ich noch die mögliche Aenderung des Torsionsmoments durch die Belastung, schreibe also das Gesetz in der Form

$$\text{const.} = \frac{M}{(R^4+2R^3\delta)\sqrt{T_0}}\left[\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}+\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^2+\frac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^3+\frac{9}{4}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^4+\ldots.\right]$$

so erhalte ich als Werthe der Constanten:

Apparat ohne Scheibe	0,09194
Kleinere Messingscheibe	0,07388
Glasscheibe	0,07421
Gröfsere Messingscheibe	0,07254
Weifsblechscheibe	0,07159.

Diese, wie die vorher angegebenen Zahlen zeigen denselben Grad von Uebereinstimmung, bis auf etwa den 30sten Theil des ganzen Werthes, wenn man von der Beobachtung am Apparat ohne Scheibe absieht. Die grofse Abweichung dieser Beobachtung läfst vermuthen, dafs bei den kleineren Scheiben die Reibung an der cylindrischen Axe des Apparats merklichen Einflufs haben könnte. Ich habe daher die Beobachtungen auch nach den Formeln

$$\text{const.} = \frac{T_0^{\frac{3}{2}}}{R^4 + 2R^3\delta - (R_3^4 + 2R_3^3\delta_3)}\left[\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\pi}\right) + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\pi}\right)^2 + \frac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\pi}\right)^3 + \frac{9}{4}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\pi}\right)^4 + \ldots\right]$$

$$\text{const.} = \frac{M}{[R^4 + 2R^3\delta - (R_3^4 + 2R_3^3\delta_3)]\sqrt{T_0}}\left[\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\pi}\right) + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\pi}\right)^2 + \frac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\pi}\right)^3 + \frac{9}{4}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\pi}\right)^4 + \ldots\right]$$

in denen ε_3 und $(R_3^4 + 2R_3^3\delta_3)$ sich auf den Apparat ohne Scheibe beziehen, in denen also

$\varepsilon_3 = 0{,}00166 \,.\, 2{,}3025 \ldots$ und $R_3^4 + 2R_3^3\delta_3 = 39{,}4$

in Centimetern ist, berechnet und als Werthe der Constanten erhalten:

Kleinere Messingscheibe	0,0003258;	0,07390
Glasscheibe	0,0003243;	0,07362
Gröfsere Messingscheibe	0,0003175;	0,07220
Weifsblechscheibe	0,0003180;	0,07191.

Alle angegebenen Werthe der nach der Theorie constanten Gröfse sind also nicht völlig constant, sondern es zeigt sich deutlich mit wachsendem Halbmesser der Scheibe eine geringe Abnahme des Werthes. Es ist demnach wohl nicht zu bezweifeln, dafs, wenigstens bei den kleineren Scheiben, die bei der Herleitung der Theorie gemachten Voraussetzungen nicht so weit gerechtfertigt sind, dafs der begangene Fehler von der Ordnung der möglichen Beobachtungsfehler wäre. Diefs ist um so mehr zu bedauern, da ich, mich stützend auf die Resultate der früheren roheren Beobachtungen, fast alle Bestimmungen der Reibungs-

constanten mit der kleineren Messingscheibe ausgeführt habe. Die von mir gefundenen Zahlen sind daher ein wenig zu grofs. Diefs ist in Uebereinstimmung mit dem Einflufs der bei der theoretischen Behandlung des Problems eingeführten Annäherungen. Dort habe ich einen Theil der Reibung vernachlässigt, den ich mit beobachte. Die Berechnung des Experiments nach der angenäherten Formel giebt also zu grofse Werthe der Reibungsconstanten.

Indefs kann der Fehler meiner Zahlen nicht so bedeutend seyn, dafs sich dadurch die Abweichung von den Resultaten andrer Beobachtungen erklären liefse. Denn nach den oben angegebenen Zahlen sind bei den beiden gröfseren Scheiben die Voraussetzungen der Theorie bis zur Gränze der Genauigkeit der Beobachtungen erfüllt. Die durch diese beiden Scheiben gefundenen Werthe der constanten Gröfsen sind also als richtig anzusehen; die aus den mit den kleineren Scheiben angestellten Beobachtungen abgeleiteten Werthe dieser Constanten können demnach höchstens einen Fehler von $\frac{1}{30}$ des ganzen Werths enthalten. Diese Constante ist der Quadratwurzel aus dem Reibungscoëfficienten proportional. Der aus den Versuchen mit den kleineren Scheiben berechnete Werth des Reibungscoëfficienten ist also mindestens bis auf den 15. Theil seines ganzen Werths verbürgt.

Es folgt aus den Beobachtungen ferner das bereits erwähnte Resultat, dafs die Reibung des Wassers an der Scheibe in der That als unendlich grofs anzusehen ist. Denn die Beobachtungen an der Glasscheibe zeigen eine vollständige Uebereinstimmung mit denen an der kleineren Messingscheibe; und ebenso stimmen die an den beiden gröfseren Scheiben gefundenen Resultate so gut wie vollkommen überein. Die Reibung des Wassers an der gläsernen, den messingnen und der Zinn-Oberfläche ist also dieselbe. Nun ist aus Poiseuilles Versuchen [1]) bekannt, dafs die Reibung des Wassers am Glase als unendlich betrachtet werden darf. Dasselbe ist also von den Oberflächen meiner

1) Helmholtz und v. Piotrowski a. a. O. S. 56.

Messing- und Weifsblechscheiben zu behaupten. Für Messing ist dasselbe Resultat bereits durch Jacobson's Versuche [1]) nachgewiesen.

Ich benutzte ferner die angeführten Beobachtungen zu einer Controle der zwischen den logarithmischen Decrementen und den Schwingungsdauern stattfindenden Relation, Gleichung (24), §. 1,

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}+\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^2+\frac{5}{4}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^3+\frac{9}{4}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\pi}\right)^4+\ldots$$
$$=\frac{T-T_0}{T_0}-\left(\frac{T-T_0}{T}\right)^2+\left(\frac{T-T_0}{T}\right)^3-\left(\frac{T-T_0}{T_0}\right)^4+\ldots$$

wo unter den ε und ε_0 wieder die natürlichen Logarithmen zu verstehen sind. Ich erhalte als Werth der

	linken Seite der	rechten Gleichung
beim Apparat ohne Scheibe . .	0,0008	0,0013
bei der kleineren Messingscheibe	0,0147	0,0123
» » Glasscheibe	0,0186	0,0235
» » gröfseren Messingscheibe	0,0451	0,0417
» » Weifsblechscheibe . .	0,1473	0,1439

Diese Zahlen zeigen, wenn auch keine befriedigende Uebereinstimmung, doch ein ähnliches Gesetz; und mehr ist wegen der Kleinheit der Unterschiede der Schwingungszeiten und der Veränderlichkeit derselben nicht zu erwarten.

Ich habe endlich diese Beobachtungen, soweit sie in der Luft angestellt sind, benutzt, um für die Reibung der Luft dasselbe Gesetz, wie für tropfbare Flüssigkeiten nachzuweisen. Durch Reduction der direct beobachteten Zahlen vermöge linearer Interpolation auf 18°,0 C. Lufttemperatur erhalte ich für den in der Luft schwingenden Apparat folgende Werthe der Schwingungszeit und des logarithmischen Decrements.

Ohne Scheibe	7″,5370	0,000608
Kleinere Messingscheibe	8″,0276	0,000846
Glasscheibe	7″,9084	0,000715
Gröfsere Messingscheibe	9″,2304	0,000830
Weifsblechscheibe . .	9″,4258	0,001679.

1) Reichert's und du Bois' Archiv 1860.

Die logarithmischen Decremente sind in Brigge'schen Logarithmen angegeben.

Mit Vernachlässigung der Glieder, welche von dem Product der Widerstandsconstante α des Drahts in Potenzen des Reibungscoëfficienten und der Dichtigkeit der Luft abhängen, bestehen die logarithmischen Decremente aus drei Theilen. Der erste rührt allein vom Widerstande des Drahtes her, der zweite von der Reibung der Luft an der getheilten Scheibe mit dem auf ihr liegenden Bleiring und der dritte von der Reibung an der andern ungetheilten Scheibe. Die Reibung an den übrigen Theilen des Apparats kann vernachlässigt werden. Bei Fortlassung der Glieder zweiter Ordnung hat nach den früheren Entwicklungen das logarithmische Decrement die Form:

$$\varepsilon_0 = \tfrac{1}{2}\frac{\alpha}{M}T_0 + \frac{\pi(R^4+2R^3\delta_0+R_0^4+2R_0^3\delta+2(R_1^3+R_2^3)\delta_1)}{4M}\sqrt{2\pi\eta_0\varrho_0 T_0}$$

worin R_0 und δ_0 Radius und Dicke der getheilten Scheibe und R_1, R_2, δ_1 den inneren und äufseren Radius und die Dicke des Bleirings bezeichnen; η_0 und ϱ_0 sind die innere Reibungsconstante und die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft, alle übrigen Zeichen haben die bisherigen Bedeutungen. Die numerischen Werthe der hier vorkommenden Gröfsen sind mit Ausnahme der Höhe δ_1 des Bleirings, bereits oben angegeben. Diese Höhe beträgt $\delta_1 = 2''',87$ par. M. Diese Formel wende ich auf die oben angegebenen Beobachtungen an und berechne aus denselben die allein unbekannten constanten Coëfficienten α und $\sqrt{\eta_0\varrho_0}$ nach der Methode der kleinsten Quadrate. Dabei nehme ich alle Gröfsen aufser ε_0 als richtig beobachtet an, weil die Bestimmung von ε_0, als der kleinsten Gröfse, die unsicherste von allen ist.

Ich finde so als Werthe der beiden gesuchten Gröfsen

$$\alpha = 0{,}967 \qquad \sqrt{\eta_0\varrho_0} = 0{,}0006836$$

bezogen auf Centimeter und Secunden als Einheiten. Setze ich diese Zahlen in die obige theoretische Formel für ε_0 ein, so erhalte ich folgende berechnete Werthe dieser Gröfse;

daneben stelle ich die beobachteten und die Differenz beider.

	berechnet;	beobachtet;	Differenz.
Apparat ohne Scheibe .	0,0006601;	0,000608;	+0,0000521
Kleinere Messingscheibe	0,0007164;	0,000846;	—0,0001296
Glasscheibe	0,0007596;	0,000715;	+0,0000446
Gröfsere Messingscheibe	0,0008596;	0,000830;	+0,0000296
Weifsblechscheibe . .	0,0016816;	0,001679;	+0,0000026

Das ist eine Uebereinstimmung, wie sie bei so kleinen beobachteten Gröfsen nicht besser gewünscht werden kann.

Die berechneten logarithmischen Decremente sind in folgender Weise aus den drei Theilen, 1) dem von dem Widerstande des Drahts, 2) dem von der Reibung der Luft an der getheilten, 3) an der ungetheilten Scheibe herrührenden Theile zusammengesetzt.

	1.	2.	3.
Apparat ohne Scheibe .	0,0001227;	0,0005325;	0,0000049
Kleinere Messingscheibe	0,0001152;	0,0004853;	0,0001159
Glasscheibe	0,0001169;	0,0004961;	0,0001466
Gröfsere Messingscheibe	0,0001004;	0,0003946;	0,0003646
Weifsblechscheibe . .	0,0000983;	0,0003822;	0,0012011

Die Reibung der Luft hat also auf die Abnahme der Amplituden des Apparats einen weit gröfseren Einfluſs als der Widerstand, den der Aufhängungsdraht der Bewegung bietet. Hierin liegt der Grund für die früher (S. 211) eingeführte Reduction der Schwingungsdauer auf den luftleeren Raum.

(Schluſs im nächsten Heft.)

II. *Ueber die vortheilhafteste Form der Magnete; von Dr. Lamont.*

Je weiter die Lehre vom Magnetismus in ihrer Entwicklung fortschreitet, desto wichtiger wird die Entscheidung der Frage, *welche Form man den Magneten geben solle, um den vortheilhaftesten Effect zu erlangen.* Wenn wir uns zunächst auf diejenigen Magnete beschränken, welche zur Untersuchung des Erdmagnetismus verwendet worden sind, so finden wir, dafs von Einigen spitzig zulaufende, von Andern flach prismatische Nadeln für die zweckmäfsigsten erklärt wurden; auch massive oder hohle Cylinder sind empfohlen worden. Es ist mir übrigens nicht bekannt, dafs entscheidende Versuche bisher ausgeführt worden wären; nicht einmal die Principien hat man meines Wissens festgestellt, nach welchen die Vorzüglichkeit der einen Form vor den übrigen beurtheilt werden soll. In letzterer Beziehung wird sich übrigens bei näherer Erwägung zeigen, dafs kaum eine Unsicherheit oder Verschiedenheit der Ansichten eintreten dürfte, da es im Allgemeinen nur *drei* Beziehungen giebt, die bei Magneten in Betracht kommen, und es nicht zweifelhaft seyn kann, in welchem Verhältnisse diese Bestimmungen zum Erfolge stehen.

Die drei hier angedeuteten Bestimmungen sind: das *magnetische Moment*, das *Gewicht* oder die *Masse* und das *Trägheitsmoment*, und diejenige Form ist als die vortheilhafteste anzuerkennen, bei welcher ein möglichst grofses magnetisches Moment mit einer möglichst kleinen Masse und einem möglichst kleinen Trägheitsmoment vereinigt wird.

Der directe Weg über die vortheilhafteste Form der Magnete zu entscheiden würde darin bestehen, gehärtete Stahlstäbe von verschiedenen Formen sich zu verschaffen, sie bis zur Sättigung zu magnetisiren und für jede Form die obigen Bestimmungen durch Messung zu ermitteln. Nach dieser Methode habe ich zwar verschiedene Versuche angestellt,

aber denselben keine grofse Ausdehnung gegeben, weil ich einen andern Weg gefunden habe, der einfacher und sicherer zum Ziele führt.

Ein Magnet ist zusammengesetzt aus *magnetisirten Moleculen*. Würde man die Molecule trennen, so würde sich zeigen, dafs jedes Molecul einen kleinen Magnet bildet mit einer bestimmten Quantität positiven und negativen Magnetismus, und diefs ist es, was ich als *selbstständigen Magnetismus* der Molecule bezeichne. Sobald man die Molecule zusammenlegt, so inducirt jedes in den übrigen neuen Magnetismus und zu dem selbstständigen Magnetismus eines jeden Moleculs kommt noch eine mehr oder weniger beträchtliche Quantität *inducirten Magnetismus* je nach der Lage, welche das Molecul im Magnete einnimmt.

Die ganze Wirkung eines Magnets wird bedingt durch den *selbstständigen* und *inducirten* Magnetismus der Molecule.

Ein Magnet ist dann bis zur Sättigung magnetisirt, wenn jedes Molecul den *möglichst gröfsten selbstständigen* Magnetismus besitzt; daraus folgt zugleich, dafs in einem bis zur Sättigung magnetisirten Stabe sämmtliche Molecule *gleichen* selbstständigen Magnetismus haben.

Bringt man einen weichen Eisenkern von mäfsiger Länge in eine sehr lange Spirale, die ein galvanischer Strom durchläuft, so wird bekanntlich auf jedes Molecul des Kerns *dieselbe* magnetisirende Kraft ausgeübt, d. h. es wird jedem Molecul gleicher selbstständiger Magnetismus ertheilt und die gegenseitige Induction der Molecule tritt dann in Wirkung wie bei den Moleculen eines Magnets. Es ergiebt sich daraus, dafs die Vertheilung des Magnetismus bei einem Eisenkern, der in einer langen Spirale sich befindet, und bei einem Magnet, der bis zur Sättigung magnetisirt ist, *dieselbe* seyn wird, und die Gesetze unter obigen Beschränkungen eben so gut durch Eisenkerne wie durch Magnete bestimmt werden können. Durch Substitution von Eisenkernen aber erlangt man den grofsen Vortheil, dafs die Untersuchung nicht blos leichter ausführbar wird, sondern auch die störenden Einflüsse, welche aus der ungleichen

oder ungleichmäfsigen Härte verschiedener Stäbe hervorgehen, so wie die Unsicherheit welche daraus entsteht, dafs man nicht weifs, ob beim Magnetisiren der Sättigungsgrad[1]) wirklich erreicht sey, gänzlich wegfallen.

Die obigen Grundsätze sollen hier nur im Vorübergehen erwähnt werden, da sie bereits bei einer früheren Gelegenheit wenigstens im Umrisse dargelegt worden sind[2]), und demnächst in einer ausführlicheren Denkschrift näher erklärt werden sollen.

Es ist oben bereits ausgesprochen worden, dafs die mehr oder weniger vortheilhafte Form eines Magnets nach dem

1) Wenn eine Nadel mit einem Paar Magnetstäben bestrichen wird, die etwas gröfser sind als die Nadel selbst, und dieses Bestreichen so lange fortgesetzt worden ist, bis die Nadel keinen Magnetismus mehr annimmt, so sagt man, sie sey »bis zur Sättigung magnetisirt,« wenn gleich nicht nachgewiesen ist, ob nicht durch *gröfsere* Hülfsmittel ein weit stärkerer Magnetismus ertheilt werden könne. Ueber die Gröfse der Hülfsmittel, welche erfordert werden, um das Maximum der Kraft zu ertheilen, sind bisher keine genügenden Untersuchungen angestellt worden, und wie wenig die gewöhnlichen Ansichten hierüber begründet sind, mag aus Folgendem erhellen.

In der mechanischen Werkstätte der hiesigen Sternwarte befinden sich zwei Magnetisirungs-Apparate, wovon der eine aus zwei 25pfündigen Stäben besteht, der andere ein elektromagnetischer von grofser Wirksamkeit ist. Unter den Versuchen, welche ausgeführt wurden, um das Verhältnifs der beiden Apparate zu prüfen, kommt folgender Fall vor. Zwei prismatische Magnete, Länge 56‴,0 und 56‴,6, Breite 6‴,8 und 4‴,9, Dicke 1‴,5 und 1‴,0, vollkommen hart, wurden mit den 25pfündigen Stäben magnetisirt, und das magnetische Moment mittelst Ablenkung bestimmt, wobei ich erhielt:

gröfserer Magnet . . .	Ablenkung . . .	116,3	Scalatheile
kleinerer Magnet . . .	» . . .	81,7	»

Nachdem hierauf die beiden Nadeln mittelst des elektromagnetischen Apparates magnetisirt worden waren, ergab sich

gröfserer Magnet . . .	Ablenkung . . .	177,8	Scalatheile
kleinerer Magnet . . .	» . . .	112,4	»

Man sieht hieraus, dafs die Magnetisirung mittelst der 25pfündigen Stäbe gegen den Sättigungsgrad zurückgeblieben war, und zwar bei dem gröfseren Magnet um etwas mehr, bei dem kleinern um etwas weniger als ein Drittheil.

2) Jahresbericht der Münchener Sternwarte für 1854, S. 27.

Verhältnifse des magnetischen Moments zu der Masse und zu dem Trägheitsmomente zu beurtheilen ist: was nun das Trägheitsmoment betrifft, so kommt es nur bei den Schwingungen in Betracht und ist von geringerer Bedeutung, weshalb wir zunächst das Verhältnifs des magnetischen Moments zu der Masse untersuchen wollen.

I. Versuchsreihe. Um die Abhängigkeit des Magnetismus vom Durchmesser zu ermitteln, liefs ich vier Eisenkerne (Fig. 6, Taf. II) von gleicher Länge = 43‴,2 (pariser Maafs) und gleichem Gewichte, aber ungleichem Querschnitte herstellen, und zwar war der Querschnitt bei

A ein gleichseitiges Dreieck; Länge einer Seite = 7‴,5,
B ein Cylinder; Durchmesser = 5‴,7,
C ein Quadrat; Länge einer Seite = 5‴,3,
D ein Parallelogramm; Seiten = 6‴,0 und 4‴,1,
E ein Parallelogramm; Seiten = 12‴,4 und 2‴,1.

In einer langen Spirale von 212 Windungen gaben diese Eisenkerne folgende magnetische Momente (reducirt auf gleiche Stromstärke):

	magn. Moment.	Masse.	Verhältnifs.
A	7,255	1,00	7,255
B	6,806	0,99	6,875
C	7,300	1,14	6,404
D	6,952	1,05	6,621
E	8,248	1,13	7,299

Die Masse ist hier wie bei folgenden Versuchsreihen mittelst der Waage bestimmt, nicht aus den obigen nur approximativ angegebenen Dimensionen abgeleitet worden.

Die unvortheilhaftesten Formen sind das Prisma mit quadratischem Durchschnitte und der Cylinder, bei welchen die Masse um die Axe der Figur möglichst zusammengezogen wird, wogegen die gröfsere Ausbreitung der Masse bei den übrigen Formen von wesentlichem Vortheile sich erweist.

II. Versuchsreihe. Zwölf gleiche Lamellen aus Eisenblech (Fig. 7, Tafel II), Länge 43‴,2, Breite 5‴,3, Dicke 0‴,4, wurden so untersucht, dafs zuerst ein einzelnes, dann zwei, drei u. s. w. aneinander gelegt oder vielmehr zusammenge-

bunden in die oben erwähnte Spirale gebracht wurden. Wenn die zwölf Lamellen aneinander gelegt waren, so bildeten sie ein Prisma sehr nahe von gleicher Gröfse wie *C* in der I. Versuchsreihe, und hatten ein Gewicht von 94,8 Grm. Die Resultate waren:

	magn. Moment.	Verhältnifs zur Masse.
1 Lamelle	3,53	3,53
2 »	4,11	2,05
3 »	4,36	1,45
4 »	4,65	1,16
5 »	4,94	0,99
6 »	5,15	0,86
7 »	5,39	0,77
8 »	5,61	0,70
9 »	5,83	0,65
10 »	6,05	0,60
11 »	6,27	0,57
12 »	6,44	0,54

hier zeigt sich auffallend wie nachtheilig es ist die Dicke zu vermehren.

Den obigen Angaben zufolge würden 14,4 Parallelogramme, dem Gewichte nach, dem Prisma *C* (Versuchsreihe I) gleich seyn, und der ganze Magnetismus derselben hätte 6,874 betragen, eine zweifache Vergleichung gab aber 7,194, ohne Zweifel eine Folge davon, dafs die Parallelogramme beim Ausglühen mit Zunder sich bedeckt hatten.

III. Versuchsreihe. Sechs Parallelogramme (Fig. 8, Taf. II) von 45‴,6 Länge, 0‴,3 Dicke und den Breiten 2‴,3, 4‴,6, 6‴,8, 9‴,1, 11‴,4, 13‴,7 wurden aus einer Eisenblechtafel herausgeschnitten, und, nachdem sie sorgfältig ausgeglüht worden waren, in die oben erwähnte Spirale gebracht; das Ergebnifs war wie folgt:

	magn. Moment.	Masse.	Verhältnifs zur Masse.
A	2,69	2,8	0,961
B	4,05	5,8	0,699
C	5,04	9,0	0,560
D	5,77	11,7	0,493
E	6,52	14,3	0,454
F	7,12	16,7	0,425

Hieraus ergiebt sich, dafs auch die Vergröfserung der Breite als nachtheilig zu betrachten ist, jedoch in geringerem Verhältnisse als wir es in der zweiten Versuchsreihe bei der Dicke gefunden haben.

IV. Versuchsreihe. Vier Nadeln (Fig. 9, Taf. II) von der Mitte aus spitzig zulaufend gegen beide Enden (verschobene Quadrate) wurden aus einer Eisenblechtafel herausgeschnitten. Sie hatten alle die gleiche Länge $= 59''',6$, die Breite in der Mitte verhielt sich sehr nahe wie 1, 2, 3, 4 und betrug bei der breitesten Nadel $19''',5$. Die Beobachtung ergab folgende Zahlen:

	magn. Moment.	Masse.	Verhältnifs zur Masse.
A	4,304	4,95	0,870
B	5,313	9,84	0,539
C	5,944	14,45	0,412
D	6,595	19,45	0,339

Man sieht hieraus, dafs das Verhältnifs des Magnetismus zum Gewichte um so vortheilhafter ist, je spitziger die Nadeln zulaufen, d. h. je geringer die Breite in der Mitte ist.

V. Versuchsreihe. Drei gleiche Nadeln (Fig. 10, Taf. II) der Form nach denen der vierten Versuchsreihe ähnlich, Länge $46''',0$, Breite in der Mitte $13''',3$ wurden angefertiget; von zweien wurde ein Theil aus der Mitte herausgenommen, so dafs sie durchbrochen verschobene Quadrate darstellten, und der herausgeschnittene Theil der ganzen Figur ähnlich war. Was die Gröfse des herausgeschnittenen Theiles betrifft, so betrug er bei *B* ein Drittel, bei *C* zwei Drittel der ganzen Figur. Die Beobachtung gab:

	magn. Moment.	Masse.	Verhältnifs zur Masse.
A	3,46	1,02	3,39
B	3,47	0,85	4,08
C	3,17	0,52	6,04

Es ist also sehr vortheilhaft in der Mitte einen Theil der Masse herauszunehmen.

VI. Versuchsreihe. Bei der IV. und V. Versuchsreihe liefen die Nadeln von der Mitte aus nach beiden Enden spitzig zu; bei der gegenwärtigen Versuchsreihe sollte er-

mittelt werden, welchen Unterschied es mache, ob die Breite gleich von der Mitte aus oder näher an den Enden abzunehmen beginnt. Hiezu wurden flache Stahlstücke von 43‴,1 Länge, 1‴,0 Dicke und 10‴,0 Breite (in der Mitte) verwendet, deren Gestalt in (Fig. 11, Taf. II) dargestellt ist; der Theil *ab* betrug bei *B* ein Sechstel, bei *C* ein Drittel, bei *D* die Hälfte von der Länge. Die Resultate waren:

	magn. Moment.	Masse.	Verhältnifs zur Masse.
A	44,6	37,2	1,20
B	34,3	28,8	1,19
C	27,7	23,6	1,17
D	23,6	18,0	1,32

Die Beobachtungsreihe ist wenig zuverlässig, jedoch zeigt sie entschieden, dafs das Zuspitzen der Enden der Magnete unvortheilhaft ist, aufser wenn die Abnahme der Breite von der Mitte beginnt. Eine von der Mitte aus spitzig zulaufende flache Nadel ist, den obigen Messungen zufolge, um $\frac{1}{10}$ vortheilhafter als eine parallelogrammförmige: aus anderen weit zuverlässigern Versuchsreihen habe ich ein etwas gröfseres Verhältnifs, nehmlich $\frac{1}{9}$ gefunden.

VII. Versuchsreihe. Bekanntlich zeigt sich der Magnetismus am stärksten in den Kanten und Spitzen, und es schien zweckmäfsig zu untersuchen, welchen Erfolg man erhalte, wenn ein Magnet mehrere Spitzen hat. Zu diesem Zweck wurden drei Parallelogramme von 47‴,0 Länge, 9‴,0 Breite, 0‴,4 Dicke aus einer Tafel von Eisenblech herausgeschnitten und durch dreieckige Einschnitte bewirkt, dafs das eine Stück zwei, das andere drei Spitzen an jedem Ende erhielt, während bei dem dritten Stücke kein Einschnitt gemacht wurde. Die Gestalt der Stücke ersieht man aus Fig. 12, Taf. II, die Tiefe der Einschnitte *np* betrug ein Viertel der Länge. Die Beobachtung ergab:

	magn. Moment.	Masse.	Verhältnifs zur Masse.
A	5,075	1,00	4,659
B	4,908	1,10	4,462
C	6,005	1,41	4,259

Hiernach ist es vortheilhaft an den Enden flacher Magnete Einschnitte zu machen, und zwar steigt das Verhältnifs mit der Anzahl der Einschnitte.

Der in der VI. Versuchsreihe gegebenen Bestimmung zufolge würde die Verhältnifszahl für eine von der Mitte aus spitzig zulaufende Nadel 4,79 seyn; es ist nicht unwahrscheinlich, dafs durch Vermehrung der Anzahl der Einschnitte dieses Verhältnifs übertroffen werden könnte, jedoch empfiehlt sich die Form, um die es hier sich handelt, in sonstigen Beziehungen so wenig, dafs sie kaum practische Anwendung finden wird.

Aus den vorhergehenden Bestimmungen folgt;

1) dafs *schmälere* Magnete vortheilhafter sind als *breitere*,
2) dafs *dünnere* Magnete vortheilhafter sind als *dickere*,
3) dafs mithin die vortheilhafteste Form diejenige ist, wo Breite und Dicke verschwinden, und der Magnet in eine mathematische Linie, d. h. in einen sogenannten *Linear-Magnet* sich verwandelt.

Die vortheilhafteste Form eines Magnets, in sofern man das Verhältnifs des Magnetismus zum Gewichte betrachtet, ist also eine *imaginäre*; practisch übrigens giebt es zwei Formen, die als vortheilhaft erscheinen, nehmlich die *flache, von der Mitte aus spitzig zulaufende*, und die *flache prismatische*, und zwar ist bei ersterer Form das Verhältnifs des Magnetismus zum Gewichte um ein Achtel vortheilhafter als bei letzterer; dabei mufs immer als Regel gelten, dafs die Dicke und Breite so weit vermindert werden müssen als es die sonst zu erfüllenden Bedingungen nur immer gestatten.

Wir hätten nun noch zu untersuchen, in welchem Verhältnisse bei den oben angeführten Formen der Magnetismus zum Trägheitsmomente stehe; allein ich halte es für überflüssig, die darauf bezüglichen tabellarischen Zusammenstellungen hier beizufügen, da ohne solche leicht einzusehen ist, dafs die Formen, welche wir in Rücksicht auf das Gewicht als unvortheilhaft erkannt haben, auch hinsichtlich des Trägheitsmoments als unvortheilhaft sich darstellen müssen. Was aber die flache von der Mitte aus spitzig zulaufende und

die flach prismatische Form betrifft, welche oben als die einzig zweckmäfsigen bezeichnet worden sind, so verhalten sich bei gleicher Länge und gleicher Breite in der Mitte die Gewichte wie 1:2 und die Trägheitsmomente wie 1:3,75, so dafs der spitzig zulaufenden Form bei Weitem der Vorzug zuerkannt werden mufs.

Rücksichtlich der vorhergehenden Untersuchung dürfte noch zu erwähnen seyn, dafs sie immerhin umständlich und minder befriedigend ausfallen mufs, so lange man nicht im Stande ist für die Vertheilung des Magnetismus und für die Abhängigkeit des magnetischen Moments von den Dimensionen Gesetze aufzustellen. In dieser Hinsicht haben die bisherigen Arbeiten nur sehr geringen Erfolg gehabt. Aus zahlreichen Beobachtungen, die ich mit prismatischen Stäben angestellt habe, ergiebt sich, dafs bei gleicher Dicke die magnetischen Momente sich verhalten wie die Quadratwurzeln der Dicke; jedoch gilt dieses Gesetz nur für gröfsere Querschnitte und ist für kleinere Dimensionen völlig unbrauchbar. Ich habe jetzt die Form

$$\sqrt{\frac{ax+b}{x+c}}\,x$$

substituirt, wo x die veränderliche Dimension und a, b, c Constanten sind, und finde dafs sie sehr genau der Beobachtung bei kleinen wie bei grofsen Dimensionen entspricht. Auch wenn man Lamellen zusammenlegt, stellt diese Form den Erfolg sehr gut dar, wie folgende Tabelle, in welcher die II. Versuchsreihe nach der Formel

$$\sqrt{\frac{12{,}80+2{,}46n}{n+0{,}218}}\,n$$

berechnet ist, nachweisen wird:

Zahl der Lamellen $=n$.	magnetisches Moment beobachtet.	berechnet.	Differenz.
1	3,53	3,54	—0,01
2	4,11	4,00	—0,11
3	4,36	4,34	—0,02
4	4,65	4,63	—0,02

Zahl der Lamellen = n.	magnetisches Moment beobachtet.	berechnet.	Differenz.
5	4,94	4,90	—0,04
6	5,15	5,16	+0,01
7	5,39	5,40	+0,01
8	5,61	5,62	+0,01
9	5,83	5,84	+0,01
10	6,05	6,05	0,00
11	6,27	6,25	—0,02
12	6,44	6,45	+0,01

Eine practische Folgerung ergiebt sich aus der vorhergehenden Untersuchung, die wir, ich glaube von Seite derjenigen, welche mit der Verfertigung magnetischer Instrumente sich befassen, sorgfältig beachtet zu werden verdient. Ein frei beweglicher Magnet ist nur in sofern mit Vortheil zu gebrauchen, als das magnetische Moment im Verhältnisse zum Gewichte möglichst grofs ist. Je mehr man aber den Querschnitt vergröfsert, desto weiter entfernt man sich von der Erfüllung dieser Bedingung, und hiernach mufs der Gebrauch massiver Magnetstäbe als unzulässig erklärt werden. Nur ein Mittel gibt es grofse magnetische Stärke bei geringem Gewichte zu erlangen, darin bestehend, dafs man mehrere dünne und flache Magnete neben- oder übereinander zu einem Systeme fest verbindet, ohne dafs sie sich berühren. Schon vor vielen Jahren habe ich angefangen bei magnetischen Variations-Instrumenten, später auch bei magnetischen Theodoliten mehrere Magnete zu verbinden, und gegenwärtig gebrauche ich durchgängig Systeme von drei Lamellen, die übereinander gelegt und in der Mitte durch kleine Messingstücke von ungefähr $\frac{3}{4}$ Linien Dicke von einander getrennt gehalten werden. Auch bei Schiffscompassen werden gegenwärtig stets mehrere Nadeln und zwar *neben*einander mit dem besten Erfolge gebraucht. Hohle cylindrische Magnete, denen einige Künstler in Beziehung auf Stärke und Leichtigkeit einen grofsen Vorzug zugeschrieben haben, bleiben, wie schon aus theoretischen Betrachtungen

leicht nachgewiesen werden kann, sehr weit sogar gegen eine einzige flache Nadel zurück, und hiemit stimmen auch die Versuche, die ich angestellt habe, überein.

III. *Ueber die Einwirkung des Magnets auf die elektrische Entladung; von Plücker.*

(Siehe diese Annalen Bd. CIII, S. 88 und 151, Bd. CIV, S. 113 u. 622, Bd. CV, S. 67, Bd. CVII, S. 77 und 497.)

215. Die Einwirkung des Magnets auf die elektrische Entladung durch gasverdünnte Räume giebt sich, je nach den verschiedenen Bedingungen, unter welchen diese Entladung, deren Träger das verdünnte, leuchtend werdende Gas oder die von den Elektroden fortgeführte Materie ist, auftritt, in den verschiedenartigsten Erscheinungen kund. Drei wesentlich verschiedene Fälle, in derjenigen Reihenfolge, wie ich sie zuerst beobachtet und in den früheren Mittheilungen beschrieben habe, sind die folgenden.

216. Der *erste* Fall ist derjenige, wo der Magnet auf den elektrischen Lichtstrom fern von den beiden Electroden wirkt. Ist das verdünnte Gas zum Beispiel in einer cylindrischen Röhre eingeschlossen, so können wir den ganzen Lichtstreifen als ein Bündel von unendlich vielen, parallelen, elementaren, Lichtströmen ansehen, die gegenseitig auf einander nicht merklich einwirken. Von dem Grade der Verdünnung hängt es ab, ob diese Elementarströme den ganzen inneren Raum der Röhre ausfüllen, oder sich auf einen dünnen Faden zusammenziehen. In diesem letztern Falle verhält sich der Lichtfaden, unter magnetischer Einwirkung, ganz wie ein beweglicher Kupferdraht, der Träger eines Stromes ist. Die desfallsigen Erscheinungen hat Hr. Delarive zuerst beschrieben. Ganz andere Erscheinungen

treten aber bei starker Verdünnung auf. Dann füllt, vor der magnetischen Einwirkung, das Strombündel den ganzen innern Raum der das verdünnte Gas enthaltenden Röhre aus, mit dieser Röhre zugleich sich erweiternd und verengend. Die Erscheinungen, die alsdann unter der Einwirkung des Magnets auftreten, lassen sich, in der obigen Annahme von nebeneinander herlaufenden beweglichen Elementarströmen, aus den bekannten elektromagnetischen Gesetzen gröfstentheils zwar vorhersagen, aber nicht alle. Zu den unvollständig erklärten Erscheinungen zähle ich unter andern das Auslaufen des Stromes in eine Spitze, zu der das Licht von der entgegengesetzten Seite flammenartig überfluthet, das Auslöschen des Lichtes des Stromes durch den Magnet und, vor Allem, die durch denselben hervorgerufenen farbigen glänzenden Blitze in gewissen verdünnten Gasen und Dämpfen (Chlor, Brom, Iod, Zinnchlorid, Schwefelsäure). Bei unserer völligen Unkunde über die Constitution der Körper und die davon abhängige Constitution des elektrischen Stromes kann es hier nicht überraschen, dafs Erscheinungen von der Art der vorstehend erwähnten, keine genügende Erklärung finden. Neue Hypothesen, die auf unserm gegenwärtigen Standpunkt nur den Charakter von Bildern und Symbolen haben können, werden so lange unvermögend seyn eine Erklärung zu geben, als sie nicht nähere Annahmen über die Natur des Stromes und seiner Träger involviren. Um zu diesem schliefslichen Ziele zu gelangen, scheint nichts so geeignet als neue bestimmt charakterisirte Erscheinungen, die der obigen ähnlich sind, diesen hinzuzufügen und gemeinsam zu discutiren. An der äufsersten Gränze der Verdünnung, hört, mit dem Vorhandenseyn hinlänglicher Menge ponderabler Materie, der Strom auf; bevor noch der Strom aufhört, erlischt das sichtbare Licht desselben. Auf der andern Seite, bei gröfserer Dichtigkeit, des gasförmigen Mediums, findet die Entladung, bei gesteigerter Intensität, in Blitzen statt, deren Träger vorzugsweise dieses Medium ist. Auf solche Blitze,

wie sie auch die Elektrisirmaschine giebt, wirkt der Magnet nicht in irgend wahrnehmbarer Art.

217. Der *zweite* der oben erwähnten Fälle ist derjenige, wo der Magnet auf das, in verdünnten Medien von der negativen Elektrode ausströmende, eigenthümliche Licht einwirkt. Dieses Licht zieht sich hierbei zu einer Fläche zusammen, dem geometrischen Orte aller derjenigen magnetischen Curven, die durch die verschiedenen nicht isolirten Punkte des in das verdünnte Gas hineinreichenden Theiles der Elektrode gehen und andererseits von der umgebenden Glaswandung begränzt werden. Auf diese Weise sind diese schönen mannigfaltigen Erscheinungen vollständig charakterisirt. Die bekannten elektromagnetischen Gesetze geben aber den theoretischen Satz, dafs ein, in einem seiner Punkte festgehaltener, linearer, elektrischer Strom, dessen Ausgangspunkt nicht näher bestimmt ist, unter der Einwirkung des Magnets, nur dann im Gleichgewichte ist, wenn er die Form derjenigen magnetischen Curve annimmt, welche durch den festen Punkt geht und dadurch vollkommen bestimmt ist: so wie ferner, dafs diese Curve auch dann dieselbe bleibt, wenn die Stromrichtung commutirt wird. Hieran knüpfen sich bestimmte Andeutungen über die physischen Bedingungen, unter welchen das Licht am negativen Pole auftritt. Sind wir berechtigt anzunehmen, dafs hier der Träger des elektrischen Stromes ponderable Materie ist, die unter der Einwirkung des Magnets auf den Bahnen magnetischer Curven zur umgebenden Glaswandung hingeführt, vielleicht, bei der Intermittirung des Inductionsstromes, hin- und hergeführt wird, bis sie an dem Glase schliefslich sich anlegt. Diese zusätzliche Hypothese scheint mir wohl begründet, namentlich darum, weil, in Folge der Ablagerung der von der negativen Elektrode herrührenden Materie, die innere Glaswandung sich, ohne die besagte magnetische Einwirkung, *gleichmäfsig*, unter dieser Einwirkung aber nur *da schwärzt, wo sie von denjenigen magnetischen Curven, aus welchen die Lichtfläche besteht, getroffen wird.*

218. Die mannigfaltigen Erscheinungen des *dritten* Falles betreffen den elektrischen Strom der in verdünntem Medium von der positiven Elektrode ausgeht und, bei hinlänglicher Nähe der negativen Elektrode, unter der gleichzeitigen Einwirkung dieser Elektrode und des Magnets, seine Bahn beschreibt. Indem wir die Wirkung der Elektrode als eine anziehende, die Wirkung des Magnets aber als eine nach den bekannten elektromagnetischen Gesetzen auftretende betrachten, können wir, was der Gegenstand einer früheren Mittheilung gewesen ist [1]), alle diese Erscheinungen (die hier mit den Erscheinungen des zweiten Falles gleichzeitig auftreten) unter allen Bedingungen im Voraus bestimmen. Träger, wenigstens Hauptträger, der Entladung ist hier das verdünnte Gas.

219. Wir wollen in dieser neuen Mittheilung einen *vierten* Fall genauer analysiren, wo, unter Bedingungen, die von den bisher von mir besprochenen ganz verschieden sind, die elektrische Entladung der Einwirkung des Magnets gehorcht. Während nämlich der gewöhnliche Entladungsfunken, der in Gasen von gewöhnlicher Dichtigkeit eine gerade oder gebrochene Linie beschreibt und dann keine Ablenkung durch den Magnet erleidet, wird dieser Funken, unter bestimmten Bedingungen, von einer zweiten Entladung von verschiedenartigem Lichte und mehr nebelartigem Aussehen begleitet und von derselben gewissermafsen umhüllt. Diese secundäre Entladung, wie wir sie hier zur Unterscheidung nennen wollen, tritt vorzugsweise stark auf, wenn wir uns des grofsen Ruhmkorff'schen Apparates bedienen und die directen Inductionsfunken, die eine Schlagweite von 30 bis 36 Centim. gestatten, auf eine Entfernung von blofs 1 bis 2 Centim. überschlagen lassen. Hr. Ruhmkorff bemerkte bei der Prüfung seiner Apparate, dafs das Licht dieser secundären Entladung jedem Luftzuge, so wie dem Magnete folgt. Vicomte du Moncel hat bereits die desfallsigen Erscheinungen zu-

1) Ann. Bd. CVII, S. 88 bis 113.

sammengestellt [1]). Ich werde in dem Folgenden versuchen dieselbe näher zu charakterisiren und auf ihre Gesetze zurückzuführen.

220. Die schönsten Erscheinungen treten in dem Falle auf, wenn man die beiden Drahtenden der grofsen Inductionsrolle in äquatorialer Lage zwischen die beiden genäherten Halbanker bringt. Statt dieser Elektroden wollen wir, mit Hrn. Ruhmkorff, die messingenen Spitzen eines allgemeinen Entladers nehmen, mit dessen beiden isolirten Leitern die beiden Elektroden verbunden sind. Wir wollen überdiefs zunächst den Normalfall ins Auge fassen, dafs zwei gleiche Halbanker, die entweder zwei breitere Flächen oder zwei abgerundete Knöpfe einander zukehren, symmetrisch auf die beiden Polflächen des grofsen Elektromagnets aufgelegt sind und dafs, in der Aequatorial-Ebene, die beiden Spitzen des Entladers mit der Mitte des magnetischen Feldes in gerader Linie liegen und zu beiden Seiten dieser Mitte von derselben gleichen Abstand haben. Vor der Erregung des Elektromagnets springt ein kleiner Funken in gerader Linie über, begleitet von jener verschieden gefärbten Lichthülle, die bei stärkerem Blasen die Form einer Flamme annimmt, deren Basis der Abstand der beiden Messingspitzen ist und deren Spitze nach derjenigen Richtung, nach welcher geblasen wird, mehrere Centimeter weit abliegt. Wenn der Magnetismus erregt wird, so bildet sich in der Aequatorial-Ebene eine schöne Lichtfläche, ohne bemerkbare Dicke, einerseits durch den ungestört überschlagenden blitzartigen Funken, andererseits durch einen scharfen Bogen begränzt, der nahe die Form eines Halbkreises hat und auf dem Entlader in zwei Punkten aufsteht, die von den Spitzen desselben etwa zwei Centimeter entfernt sind. Bei regelmäfsiger Unterbrechung des Apparates behält die Lichtfläche eine ganz ruhige Lage, man bemerkt aber, dafs sie nicht homogen ist: sie wird vielmehr von helleren Lichtlinien mehr oder weniger stetig

1) *Recherches sur la non-homogénéité de l'étincelle électrique. Paris* 1860.

durchzogen, die nahe parallel der äufseren Begränzungs-Curve sind. Eine dieser helleren Linien steht gewöhnlich auf den beiden Spitzen des Entladers auf. Indem das Licht zwischen dieser Linie und dem blendenden, kleinen Blitze dem Auge dunkler erscheint, macht die Lichtfläche leicht den Eindruck eines breiten Streifens, der durch zwei concentrische Halbkreise begränzt wird.

221. Die Lichtfläche besteht offenbar aus lauter leuchtenden Linien, die die Bahnen einzelner Entladungen zwischen den beiden Elektroden sind. Bei der Anwendung unserer Messingspitzen ist die Farbe der halbkreisförmigen Fläche violett; sie wird durch hellviolette Bogen durchzogen, oft durch goldgelbe. Dieselben Farben finden sich in der ursprünglichen, die directe Entladung umgebenden, Lichthülle.

222. Wenn statt der vorausgesetzten regelmäfsigen Unterbrechung des Apparates der geschlossene inducirende Strom einfach mit der Hand unterbrochen wird, so herrscht das gelbe Licht vor, die Dimensionen der elektrischen Lichtfläche nehmen bedeutend zu, die Begränzung derselben ist aber, bei gleicher Schärfe, eine weniger stabile und regelmäfsige.

In dem vorliegenden Falle, so wie in allen nachfolgenden, tritt die durch den Magneten hervorgerufene Lichtfläche von einer Seite der die Spitzen des Entladers verbindenden geraden Linie auf die entgegengesetzte Seite hinüber, wenn entweder die Stromrichtung oder die magnetische Polarität commutirt wird. Sie wird bei der Commutation beider wieder die ursprüngliche. Wenn wir so vor dem Elektromagnete stehen, dafs wir den Nordpol derselben zur rechten Seite haben und der Strom auf uns zu gerichtet ist, liegt die Lichtfläche nach Oben.

223. Die Lichthülle tritt, namentlich bei einzelnen Unterbrechungen, auch dann noch auf, wenn die Schlagweite auf 10 und mehr Centimeter vergröfsert wird, in diesem Falle aber stärker nach der positiven Elektrode hin als nach der negativen. Der Magnet zieht dieselbe zu einem

bandförmigen Streifen auseinander, der, in der Aquatorial-Ebene, an den directen Endladungsfunken auf der einen oder andern Seite desselben sich anlehnt.

224. Wenn die beiden Arme des allgemeinen Entladers mit Ausnahme der beiden einander gegenüberstehenden äufsersten Spitzen vollkommen isolirt sind, so steht die durch den Magnet hervorgerufene Lichtfläche nur in diesen Spitzen auf denselben auf. Wenn hierbei die beiden Halbanker grofse Polflächen einander zukehren, so nehmen die Curven, welche die Lichtfläche zwischen ihnen begränzt und die Curven, welche dieselbe durchziehen, soweit die Schätzung des Auges reicht, genau die Form von Kreisbogen an, die sämmtlich auf der die beiden Spitzen des Entladers verbindenden geraden Linie, als gemeinschaftlicher, senkrecht stehen. Dasselbe findet statt, wenn die beiden Halbanker conoïdische Spitzen einander zukehren und demnach die magnetische Vertheilung in der Aequatorial-Ebene symmetrisch ist um die Mitte des magnetischen Feldes (dem Punkte, in welchem die Verbindungslinie der beiden conoïdischen Spitzen die Aequatorial-Ebene trifft), vorausgesetzt überdiefs, dafs die Endpunkte der Arme des Entladers gleich weit von dieser Mitte abstehen.

Der hellere Theil der Lichtfläche bildet hier einen Meniscus, während er, in dem Falle des nicht isolirten Entladers, einen bandförmigen Streifen bildet, der von concentrischen Kreisbogen begränzt wird.

225. Die Aequatorial-Ebene schneidet alle magnetischen Curven unter rechten Winkeln und ist daher eine Niveaufläche. Die Richtung, nach welcher die elektromagnetische Kraft auf ein in dieser Ebene liegendes Strom-Element wirkt, liegt in derselben Ebene und ist auf dem Elemente senkrecht. Ist die Aequatorial-Ebene ein gleichförmig magnetisches Feld (was in der Mitte zwischen grofsen Polflächen annähernd der Fall ist) und setzen wir voraus der Stromträger sey ein vollkommen biegsamer Faden von gegebener Länge, dessen Endpunkte in der Aequatorial-Ebene fest sind, so nimmt dieser Faden unter der Einwirkung des

Magneten die Form eines Kreisbogens an, der durch seine beiden festen Endpunkte und seine Länge vollkommen bestimmt ist. Der Kreis ist nämlich, wie bekannt, die einzige Gleichgewichtslage des Fadens, wenn auf alle, gleich grofse, Elemente des Fadens, von der concaven Seite her, gleiche normale Kräfte wirken.

Denken wir uns eine Reihe solcher, unter der Einwirkung des durchgehenden Stromes glühend werdender, unendlich feiner Fäden von wachsender Länge, die alle an den Endpunkten der Arme des Entladers befestigt sind, so erhalten wir dadurch ein treues Bild der Erscheinung der 224. Nummer.

Denken wir uns ferner einen solchen kreisförmigen Stromfaden auf dessen concave Seite eine Kraft wirkt, die wir nach dem Vorstehenden als eine vom Mittelpunkte des Kreises ausgehende, gleichmäfsig abstofsende ansehen können, so sucht diese Kraft den Faden auszudehnen und zwar wenn dessen Verlängerung sich kein Hindernifs entgegenstellte, zu einem concentrischen Bogen von gröfsern Dimensionen. In dem Falle, dafs die Arme des Entladers nicht isolirt sind und demnach die Endpunkte des Stromfadens frei auf *demselben* fortrücken können, würde, unter der Einwirkung des Magnets, wenn überhaupt die Fäden an Länge zunehmen könnten, die *innern* concentrischen Bogen der Erscheinung der angeführten Nummer in die *äufsern* übergehen. In dem Falle aber, dafs die Arme des Entladers bis auf die äufsersten Punkte isolirt sind, müssen, auch nach der Verlängerung, die kreisförmigen Stromfäden fortwährend durch diese beiden festen Punkte gehen.

226. Die vorstehenden theoretischen Betrachtungen waren für mich eine Veranlassung die einschlagenden Versuche des Hrn. Leroux zu wiederholen. Der Effect dieser schönen Versuche ist ein überraschender.

Verbindet man nämlich die Enden zweier Leitungsdrähte, die von den beiden Polen einer Batterie von etwa 4 Grove'schen Elementen ausgehen, durch einen dünnen, mehrere Centimeter langen Platindraht, der unter der Einwirkung

des Stromes glühend wird, und bringt dann, bevor der Strom geschlossen ist, die Endpunkte der dicken Leitungsdrähte zwischen die genäherten grofsen Polflächen an die Stelle der Endpunkte der Arme des Entladers, so spannt sich, nach Schliefsung der Kette, der dünne, lose herabhängende Draht, indem er glühend und dadurch geschmeidig wird; er stellt sich dabei in die Aequatorial-Ebene und nimmt in dieser Ebene unverkennbar die Form eines Kreisbogens an, der auf der Verbindungslinie der Endpunkte der beiden dicken Leitungsdrähte, als Sehne, steht. Bei einer Commutation der Stromrichtung wie der magnetischen Polarität wirft sich der glühende Draht auf die andere Seite seiner Sehne herüber. Wenn man die beiden Drahtenden einander nähert, so fafst, bei der unveränderten Länge des Platindrahts der durch den glühenden Kreisbogen bestimmte Abschnitt einen immer kleiner werdenden Winkel.

227. Die elektromagnetische Kraft, welche auf die concave Seite der Stromfäden wirkt (225), spricht sich deutlicher noch in dem folgenden Versuche aus.

Wenn man zwischen gröfsere Polflächen in der Aequatorial-Ebene, statt der beiden Spitzen, zwei feine Kupferstreifen, die mit der Inductionsrolle des grofsen Ruhmkorff'schen Apparates verbunden sind, in paralleler Lage und einer Entfernung von 10—12^{mm} einander gegenüberbringt, so können der Punkt, von welchem die Entladung durch die Luft ausgeht, und der Punkt, zu welchem dieselbe übergeht, beliebig auf den beiden parallelen Kupferstreifen fortrücken. Wir können bei übrigens gleicher Ajustirung wie früher (220), durch einfache Mittel bewerkstelligen, dafs der blitzartige Entladungsfunken mit seiner Lichthülle an beliebigen Stellen der beiden Kupferstreifen überspringt, wenn wir diese vertical voraussetzen, an den beiden obern Enden, an den untern oder in der Mitte. Durch Erregung des Elektromagnets wird auch hier der blitzartige Entladungsfunken selbst von seinem ursprünglichen Wege nicht abgelenkt, die Lichthülle desselben aber wird, nach Oben oder nach Unten, 4—5 Centimeter in der Weise ausgebreitet,

dafs sie zwischen den beiden parallelen Kupferstreifen eine Lichtfläche bildet, die einerseits durch den Entladungsfunken, andrerseits durch einen scharfen, kreisförmigen Bogen, der diesem Funken seine concave Seite zukehrt, begränzt wird. Soweit an den, als Anode auftretenden Kupferstreifen die Lichtfläche sich anlehnt, treten auf derselben in kleinen Entfernungen von einander kleine strahlende Lichtpunkte auf, die den hellen Lichtlinien, die die Fläche durchziehen, entsprechen. Nach einer Commutation der Stromrichtung oder der magnetischen Polarität wirft sich die Lichtfläche auf die entgegengesetzte Seite des blitzartigen Entladungsfunkens herüber. Nach der gleichzeitigen Commutation beider tritt die ursprüngliche Erscheinung wieder auf; nur sind dann die strahlenden Lichtpunkte von einem Streifen zum andern hinübergetreten.

228. Wenn die beiden Halbanker nicht symmetrisch sind, wenn namentlich einer grofsen Polfläche des einen eine conoïdische Spitze des andern gegenübersteht, so nimmt die fragliche Lichtfläche zwischen den Polen nur in der Nähe der grofsen Polfläche die frühere Form einer ebenen Scheibe an (220, 224). Wenn die Enden der Arme des Entladers in symmetrischer Lage in die Nähe der conoïdischen Spitze gebracht werden, so krümmt sich die Lichtfläche, die fortwährend auf dem blitzartigen Entladungsfunken aufsteht, in solcher Weise, dafs sie der Spitze ihre concave Seite zukehrt. Sie hat annäherungsweise die Form einer Niveaufläche, die von den, von der Spitze divergirend ausgehenden, magnetischen Curven senkrecht geschnitten wird.

229. Die durch die bisherigen Versuche gerechtfertigte Anschauung, dafs die fraglichen magnetischen Lichtflächen von einzelnen Lichtlinien gebildet werden, die mit ihren Endpunkten auf den Armen des Entladers aufstehen und diejenige Form haben, welche ein von Elektricität durchströmter biegsamer Faden unter der Einwirkung des Magnets annimmt, behält in allen möglichen Fällen ihre Geltung, welche Lage der Entlader gegen den Magnet auch

haben mag. Wir wollen, der Kürze wegen, voraussetzen, dafs fortan zwei gleiche schwere, parallelepipädische Halbanker, die grofse quadratische Flächen einander zukehren, symmetrisch auf den beiden Armen des grofsen, senkrecht stehenden Elektromagnets aufliegen.

Wenn wir als Ausgangspunkt denjenigen Fall nehmen, dafs die beiden Arme des Entladers in der Aequatorial-Ebene liegen und die Mitte zwischen denselben mit der Mitte zwischen den beiden Halbankern zusammenfällt und dann die Arme des Entladers in der Aequatorial-Ebene um diese Mitte drehen, so dreht sich die abgestofsene Lichtfläche in dieser Ebene gleichmäfsig mit — was schon *a priori* sich ergiebt. Ist die Lage der Arme die horizontale und heben wir dann dieselben senkrecht nach Oben, bis sie zwischen den Polflächen heraustreten, so werden die magnetischen Lichtflächen fortwährend in der Aequatorial-Ebene, je nach der Stromrichtung und der magnetischen Polarität, nach Oben abgestofsen oder zwischen die Anker hineingezogen. In dem letztern Falle ist der scharfe Ton, der die Erscheinung immer begleitet, viel stärker als in dem erstern. Höher noch in der Aequatorial-Ebene gehoben, zeigt sich darin, dafs die Dimensionen der Lichtfläche abnehmen, die Abnahme der magnetischen Wirkung, die erst in sehr grofser Entfernung unmerklich wird.

Gehen wir wieder von der ursprünglichen horizontalen Lage der Arme des Entladers aus, führen diese aber, nachdem sie, senkrecht gehoben, zwischen den Polflächen herausgetreten sind, nach horizontaler Richtung in der Nähe der obern Fläche eines der beiden Halbanker über denselben hinweg und in der Nähe der von der Aequatorial-Ebene angewendeten Fläche derselben wieder herab, so bleibt die Lichtfläche nahezu eine ebene Fläche und behält, im Allgemeinen, ihre Form. Aber, während sie ursprünglich vertical nach Oben oder Unten gerichtet war, dreht sie sich continuirlich, wird nahe oberhalb der Mitte des Halbankers horizontal und zuletzt wieder, immer in demselben Sinne sich drehend, auf der abgewendeten Fläche

des Ankers vertical; aber nun umgekehrt nach Unten oder Oben gerichtet.

230. Lassen wir den grofsen Ruhmkorff'schen Apparat, statt zwischen den beiden Spitzen des Entladers, sich zwischen den schmalen Kupferstreifen der 227. Nummer entladen, indem wir diese oberhalb der Mitte der beiden Halbanker in axialer Richtung anbringen, so übt der Magnet keinen directen Einfluſs darauf aus, an welcher Stelle der Streifen, in äquatorialer Richtung, der blitzähnliche Funken überspringt. Durch zwei auf den beiden Streifen einander gegenüberliegende kleine Erhabenheiten können wir diese Stelle fixiren. An diesen Funken lehnt sich immer die Lichtscheibe an. Wenn wir die beiden Streifen ihrer Länge nach continuirlich vorschieben, so geht, während die Luftscheibe sich fortwährend dreht, jener Funken mit. Nur in der Aequatorial-Ebene ist die Lichtscheibe vertical, senkrecht gegen die Streifen, nach Oben oder Unten, gerichtet. Rückt der Funken, von dieser Lage aus, oberhalb eines Halbankers fort, so geht die Lichtscheibe durch die horizontale Lage, wo sie seitlich durch die beiden Streifen begränzt wird, hindurch, um diese Streifen, nach Unten *oder* Oben, wieder zu verlassen. Rückt der Funken, von der Aequatorial-Ebene aus, oberhalb der Oberfläche des andern Ankers fort, so ist die Erscheinung ganz dieselbe, nur dreht sich alsdann die Lichtscheibe in entgegengesetztem Sinne.

231. Wenn die beiden Kupferstreifen genau parallel und ohne alle Erhabenheiten sind, so ist die Stelle des Ueberschlagens keine stabile, nur scheint der Funken eine Prädisposition zu haben, da wo er einmal übergeschlagen ist, auch ferner überzuschlagen. Ein Blasen mit dem Munde reicht hin, um die Stelle des Ueberschlagens zu verrücken, wobei dann, nach jeder Verrückung, die magnetische Lichtscheibe, durch die Kraft des Magnets, anders gerichtet ist[1]).

1) Das Fortrücken des Blitzes zwischen den beiden parallelen Elektroden ist offenbar keine directe Wirkung des Blasens. Fortgeblasen wird nur die ponderable Materie der erleuchteten Lichtfläche und diese bestimmt

232. Es bleiben uns jetzt nur noch diejenigen Fälle zu discutiren übrig, wo der Inductionsfunken nicht mehr, wie bisher, in aequatorialer, sondern nach irgend einer andern Richtung überschlägt. Ich kann mich aber hierbei um so kürzer fassen als ich überall auf die sehr schönen Versuche des Hrn. Leroux Bezug nehmen kann. Es sind nämlich, in allen Fällen, die Curven, welche die fraglosen magnetischen Flächen begränzen und durchziehen, um mich kurz auszudrücken »Leroux'sche Curven«, das heifst Curven von derjenigen Form, die ein dünner Platindraht von entsprechender Länge annimmt, dessen Enden die beiden Arme des Entladers in den entsprechenden Punkten berühren, und der durch den hindurchgehenden Strom glühend wird, wenn man den Entlader mit den Polen einer galvanischen Batterie verbindet.

Bringt man die Spitzen des Entladers oberhalb der beiden Halbanker des Elektromagnets in axiale Richtung gleich weit von der Aequatorial-Ebene, so schlägt der blitzähnliche Funken des grofsen Inductionsapparats, wie immer, in gerader Linie über; die magnetische Lichtfläche wird alsdann durch eine *S*-förmige Curve, die in der horizontalen Ebene liegt und die gerade Linie in ihrer Mitte schneidet, begränzt. Die Curven, welche die Fläche durchziehen, sind continuirliche Uebergänge zwischen dieser Begränzungscurve und der geraden Linie. Bei einer Commutation der Stromrichtung oder der magnetischen Polarität tritt jede der beiden Hälften der Lichtfläche, die zu beiden Seiten des Blitzes liegen, auf die entgegengesetzte Seite hinüber.

den Weg des Blitzes. Durch den folgenden Versuch wird diese Anschauung bestätigt.

Ich entlud den grofsen Inductions-Apparat dicht über einer Polfläche des erregten Elektromagnets, so dafs ich eine horizontale, regelmäfsig begränzte Lichtfläche erhielt, die durch die Anwendung eines kleinen Centrifugal-Gebläses noch erweitert und mannigfaltig verzerrt wurde. Von Zeit zu Zeit traten hierbei im Innern der Scheibe Blitze auf, die oft den ganzen Entladungsblitz ausmachten, oft als abgezweigte Blitze erschienen. In einem Falle folgte ein längerer Blitz genau der gezackten äufsern Begränzung der Lichtfläche. Durch blofses Blasen, ohne magnetische Mitwirkung, wurde später Aehnliches erreicht. (Siehe erste Note 245.)

Wir haben vorstehend vorausgesetzt, dafs die Arme des Entladers mit Ausnahme der äufsersten Spitzen ilolirt seyen, ist dieses nicht der Fall, so gehen, wie bisher alle Curven durch die Mitte des Funkens, die Punkte der beiden Arme des Entladers aber, in welchen sie aufstehen, erstrecken sich von den Spitzen derselben, bis zu einem gewissen Abstande von denselben.

Wenn die Arme des Entladers in der axialen Ebene des Elektromagnets verschoben werden bis die Spitze des einen in die Aequatorial-Ebene fällt, während die Spitze des andern oberhalb eines Halbankers liegt, so rückt die ganze Lichtfläche auf dieselbe Seite des Funkens und nimmt hier, vergröfsert, nahezu die Form der früheren halben Fläche an.

Wenn der Entlader in eine solche Lage gebracht wird, dafs der Funken in der Nähe einer Kante der parallelepipädischen Anker von axialer Richtung so überschlägt, dafs seine Mitte in die Aequatorial-Ebene fällt, so besteht die Begränzungs-Curve der Lichtfläche aus zwei symmetrischen Hälften, welche nicht mehr eben sondern gewunden sind.

---

233. Die in dem Vorstehenden erörterte, von den HH. Ruhmkorff und du Moncel zuerst beobachtete Wirkung des Magnets auf die Entladung des Inductionsapparates, ist absolut verschieden von derjenigen, die ich meinerseits zuerst beobachtet und auf ihre Gesetze zurückgeführt habe (219, 220). Es würde hierin ein unlösbarer Widerspruch liegen, wenn nicht die Umstände, unter welchen die beiden Klassen von Erscheinungen auftreten, in allem Uebrigen zwar vollkommen identisch, in einem Punkte aber, der Dichtigkeit des umgebenden Mittels, verschieden wären. Hiernach schon können wir das merkwürdige Resultat aussprechen, *dafs die magnetische Wirkung auf die elektrische Entladung, ihrer Art nach, eine ganz andere ist bei möglichster Verdünnung und bei gröfserer Dichtigkeit des umgebenden Mediums*, und diefs kommt darauf hinaus, dafs die *Entladung selbst in den beiden Fällen von anderer Art ist.*

234. Die Beobachtung des allmählichen Ueberganges der einen Art von magnetischer Wirkung zur andern gibt neue Aufschlüsse über theoretische Fragen und wir begegnen hierbei den überraschendsten Erscheinungen. Unsere desfallsige experimentale Aufgabe ist, indem allmählig Gas zugeführt wird, die Erscheinung zu verfolgen von der einen Gränze an, wo die schönen aus magnetischen Curven gebildeten Flächen am negativen Pole auftreten, zu denen das mehr diffuse Licht von der positiven Electrode überfluthet, ohne sich jedoch damit zu verschmelzen, bis dahin wo, an der andern Gränze, ein Blitz überschlägt, der für sich selbst der Kraft des Magnets nicht gehorcht, aber von einer Lichthülle begleitet ist, die der Magnet, unter starkem schmetterndem Geräusche, zu einer gleichschönen Lichtfläche ausbreitet, die von Curven ganz anderer Art (die z. B. wenn die Elektroden in der Aequatorial-Ebene liegen, die magnetischen Curven unter rechten Winkeln schneiden) gebildet und scharf begränzt wird. In theoretischer Hinsicht knüpft sich daran vor Allem die Frage, was in den beiden extremen Fällen und den Uebergangsfällen Träger der elektrischen Entladung sey, ob von den Elektroden herrührendes Metall, ob das Gas der Umgebung, ob gleichzeitig Beides. Da Verschiedenheit des Metalles, aus welchem die Elektroden bestehen und namentlich Verschiedenheit des umgebenden Gases ganz wesentlich andere Erscheinungen hervorbringt, so werden wir zunächst darauf hingewiesen verschiedene Metalle mit verschiedenen Gasen zu combiniren. Spectral-Beobachtungen geben hierbei die sichersten Resultate. Complicirt werden die Beobachtungen besonders aber auch noch dadurch, dafs die Art des Inductionsfunkens (des elektrischen Funkens überhaupt) auf die Erscheinung von gröfstem Einflusse ist.

235. Zum Behuf der hierdurch angezeigten Untersuchungen liefs ich in der Werkstatt des Hrn. Geifsler hierselbst einen Apparat anfertigen, der allen Anforderungen vollkommen entsprach.

Ein ellipsoïdisches Glasgefäfs, dessen gröfster Querdurch-

messer 48^{mm} betrug, hatte an den beiden Enden seiner grofsen Axe soviel von der Röhre, in deren Mitte es ausgeblasen worden war, behalten, als zur Aufnahme von eingeriebenen Glasstöpseln erforderlich war. In diese Glasstöpsel waren Platindrähte eingeschmolzen, die in das Ellipsoïd hineinragten und in demselben von einer Glasröhre umgeben waren. Stäbe von verschiedenen Metallen, 24^{mm} lang und 2 bis 3^{mm} dick, an einem Ende conoïdisch abgerundet und an dem andern Ende mit einer nach der Axe 15^{mm} tief eingebohrten feinen Oeffnung versehen, liefsen sich in die Glasröhre stecken, in der sie genau passen und dabei zugleich auf den feinen Platindraht verschieden tief aufschieben, so dafs die conoïdischen Enden der beiden Metallstäbe, in der Mitte des Ellipsoïds, nach der Axe desselben einander gegenüber in eine feste Entfernung bis zu etwa 13^{mm} gebracht werden konnten. Zwischen diesen Enden fand die Entladung des Inductionsapparates statt, wenn dieser mit den aus den beiden Stöpseln hervorragenden Enden des eingeschmolzenen Platindrahtes verbunden wurde. Seitwärts an einem der beiden gebliebenen kleinen Röhrenstücke, in welchen die Stöpsel eingeschliffen sind, ist eine Röhre angeschmolzen und durch eine Biegung in die Axe des Ellipsoïds zurückgeführt, wo sie mit einem Glashähnchen (I) versehen ist, sowie in einer Entfernung von einigen Centimetern mit einem zweiten (II). Jenseits dieses zweiten Hähnchens ist eine gröfsere Kugel angeschmolzen, auf deren entgegengesetzter Seite eine der frühern gleiche Röhre, wiederum mit einem Hähnchen (III) versehen, mündet.

Der ganze Apparat wird, nachdem die beiden Stöpsel eingesteckt und die drei Hähnchen geöffnet worden sind, mit trockenem Gase gefüllt, dann möglichst stark evacuirt und diese Operationen nach Umständen wiederholt, um in dem ellipsoïdischen Behälter ein möglichst vollkommenes *Vacuum des reinen Gases* herzustellen. Dann wird, nach Schliefsung der Hähnchen (I) und (II), dasselbe Gas in den gröfsern Behälter gebracht und dabei zugleich seine

Dichtigkeit gemessen, dann endlich auch das dritte Hähnchen (111) geschlossen. Hierauf wird der Apparat mit dem ellipsoïdischen Behälter auf die genäherten Halbanker des grofsen Elektromagnets gebracht und während der Inductionsstrom durchgeleitet wird, zuerst das Hähnchen (II) geöffnet und wieder geschlossen, dann (I) geöffnet und wieder geschlossen. Diese zwiefache Operation wird beliebig oft wiederholt und dadurch beliebig oft eine kleine Quantität von neuem Gase in den ellipsoïdischen Behälter eingelassen. Nach vorhergegangener Calibrirung der verschiedenen Räume des Apparats läfst sich diese Quantität und daraus die Dichtigkeit des Gases in dem ellipsoïdischen Behälter berechnen.

Bei dem fraglichen Uebergange zwischen den verschiedenen magnetischen Erscheinungen handelt es sich um sehr kleine Gasmengen. Wir können nach dem vorstehenden Verfahren verschwindend kleine Gasmengen zutreten lassen, wenn wir dem Gase in dem gröfseren Behälter eine geringe Dichtigkeit geben.

Auch können wir in dem ellipsoïdischen Behälter zu einem gegebenen Gase ein *anderes* treten lassen. Wenn mit Luft und in Luft operirt werden soll, so können wir, bei den gewöhnlichen Versuchen, den Apparat zwischen den beiden ersten Hähnchen durchschneiden und nur den Theil mit dem ellipsoïdischen Behälter beibehalten. Nachdem derselbe möglichst evacuirt worden, können wir mit dem Finger die Oeffnung der Röhre verschliefsen, dann das Hähnchen öffnen und wieder schliefsen, bevor wir den Finger fortnehmen. Auf diese Weise können wir ein leicht zu bestimmendes Minimum von Gas einführen. Demselben entsprach in dem ellipsoïdischen Behälter bei unserer ersten Versuchsreihe, nach ungefährer Bestimmung, eine Spannkraft von 4 bis 5^{mm}.

236. Es genüge hier diese eine Versuchsreihe näher zu beschreiben. Die Elektroden waren von käuflichem Aluminium, der Abstand ihrer Spitzen betrug 10 bis 12^{mm}. Sie ragten aus dem sie umgebenden Glase 4 bis 5^{mm} hervor.

Ich bediente mich zuvörderst des kleinen Ruhmkorff'schen Apparates, der durch drei Grove'sche Elemente in Thätigkeit gesetzt wurde. Die Röhre lag äquatorial auf.

Bei möglichster Verdünnung war das Licht, vor der magnetischen Erregung, fast farblos und hatte nur am negativen Pole einen schwachen Stich ins Violette. Die stärkste Ausstrahlung ging von der negativen Elektrode aus; die hellsten Strahlen bildeten eine durch die Spitze derselben gehende senkrechte Scheibe, die bis zur Glaswandung sich erstreckte, doch auch nach der Seite der positiven Elektrode hin fand die Strahlung statt, ohne dafs eine Vermengung des Lichtes der beiden Elektroden einträte, während auf der andern Seite der Scheibe die Strahlen in geringer Entfernung erloschen. Um die positive Elektrode bildete sich zunächst an der Stelle, wo sie aus der sie umgebenden Glasröhre heraustrat, ein intensiv weifser Ring und in ähnlichem Lichte leuchtete die Spitze derselben. Im Uebrigen war diese Elektrode von einer schwachen Lichthülle rings umgeben, deren unbestimmte convexe Begränzung von der nicht weniger unbestimmten Begränzung der negativen Lichtstrahlung durch einen dunkeln Raum geschieden war. Einzelne Lichtpunkte traten auf der Elektrode in der Lichthülle hervor.

Nach Erregung des Magnets bildete sich die bekannte schöne, gewölbeförmige, auf der Glaswandung aufstehende, nach magnetischen Curven gekrümmte, schwach blau-violett gefärbte Lichtfläche, deren Breite, dem aus der Glasröhre hervorragenden Theile der negativen Elektrode entsprechend, 4 bis 5^{mm} betrug. Diese Fläche ist unabhängig von Stromrichtung und magnetischer Polarität. Abhängig hiervon zieht sich das weifse Licht der positiven Elektrode entweder nach der obern oder untern Seite derselben und fluthet von hier nach dem hellsten Theile der negativen Lichtfläche über, jedoch wiederum ohne sich mit derselben zu vermengen.

Die erste Zuströmung von Luft erfolgte, während der Strom hindurchging und der Magnet erregt war. Plötzlich

trat an die Stelle der frühern Erscheinung ein *intensiv roth* gefärbter Bogen von der positiven Elektrode ausgehend, nach oben oder unten gezogen zur negativen Elektrode hingewendet, die ihrerseits nun mit einer intensiv violett gefärbten Lichthülle rings umgeben war, von welcher nach beiden Seiten die magnetische Lichtfläche ausging, sich aber nur auf einige Entfernung erstreckte, ohne, wie früher, die Glaswandung zu erreichen. Das Ende des rothen Bogens bildeten zwei abgesonderte meniskenförmige Wolken von gleichem Lichte, die ihre convexe Seite der negativen Elektrode zuwendeten.

237. Nach einer zweiten Luftzuströmung reducirte sich die magnetische Lichtfläche auf zwei blofse Ansätze zu beiden Seiten der um die negative Elektrode enger zusammengezogenen, violetten Lichthülle. Sie verschwand nach einer dritten Luftströmung gänzlich. Der rothe Bogen nahm an Ausdehnung zu, indem die Lichtschichtung immer regelmäfsiger, die Anzahl der Schichten gröfser wurde. Er näherte sich dabei immer mehr einer ebenen Fläche. Nach neun Luftzuströmungen erschien diese Fläche weniger intensiv roth und die Schichtung war unbestimmter geworden. Sie hatte an Ausdehnung gewonnen und verbreitete sich, indem sie nach Oben (oder Unten) über einen Theil der negativen Elektrode, die eine intensiv blau-violette enge Lichthülle behalten hatte, sich hinzog, nach dieser Elektrode und nach Oben (oder Unten) scharf begränzt und *mit einem schön gelben Rande eingefafst.* Das Licht der beiden Elektroden war immer durch einen dunklen Raum scharf geschieden. Ohne magnetische Erregung war die violette Lichthülle nahe dieselbe, das schön rothe Licht aber bildete ein scharf begränztes, fast regelmäfsiges, verlängertes Rotations-Ellipsoïd, das mit seiner grofsen Axe von der positiven Elektrode an bis in die Nähe der negativen sich erstreckte und etwa dreimal länger als dick war. (Dieses Ellipsoïd entwickelt sich bei allmählicher Luftzuströmung — was bei *Kupfer*elektroden beobachtet wurde — aus einem *blofsen strahlenden Punkte* am Ende der positiven Elektrode,

aus welcher der Magnet sogleich die rothe Lichtfläche hervorruft; anfänglich ist das Ellipsoïd klein, liegt an der positiven Elektrode an, mit seiner grofsen Axe der negativen Elektrode zugewandt und wächst allmählich, seine relativen Dimensionen nahezu beibehaltend.) Nach vierzehn Luftzuströmungen war, bei Nichterregung des Magnets, das violette Licht bis auf ein Minimum verschwunden, das am äufsersten Ende der negativen Elektrode auftrat. Die rothe Lichtergiefsung, die von der Spitze der positiven Elektrode aus, in der Form eines dicken Drahtes bis in die Nähe des violetten Lichtes sich hinzog, war rings umher von gelbem Lichte umgeben. Nach der Erregung des Magnets verschwand das violette Licht vollständig. Es trat ein geradliniger Funken von gröfster Feinheit zwischen den Polen auf und bildete hier die scharfe Gränze der Lichtfläche, die nach Oben (oder Unten) durch einen Halbkreis begränzt wurde. Das rothe Licht der Fläche wurde momentan durch gelbe Bogen durchzogen, und von Zeit zu Zeit durch einen breitern concentrischen Ring von schön gelbem Lichte nach Aufsen begränzt. Wir haben hier bei schwächeren Inductionsströmen im luftverdünnten Raume ein getreues Bild der in der 220. Nummer beschriebenen Erscheinungen, wo unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck durch den grofsen Inductions-Apparat *dieselben* Kräfte stärker und geräuschvoller auftreten. Bei fernerer Luftzuströmung nimmt der Funken auf Kosten der Lichtscheibe an Intensität zu.

238. Schon nach den ersten Luftzuströmungen färbte sich das Innere des ellipsoïdischen Behälters gelblich roth, nach vierzehn derselben schon sehr stark (stärker bei Anwendung von Kupferelektroden.) Die Bestandtheile der Luft hatten sich theilweise chemisch zu Stickoxyd und dieses wieder mit dem Sauerstoff der noch übrigen Luft verbunden. Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dafs die auf diese Weise fortwährend sich bildende salpetrige Säure oder Untersalpetersäure Träger des so merkwürdig auftretenden gelben Lichtes ist. In anderen Gasen wenigstens; nament-

lich in Wasserstoffgas, tritt, bei denselben Elektroden, dieses Licht *nicht* auf.

239. An Schönheit, Helligkeit und Schärfe lassen die ebenen beschriebenen, durch den kleinen Inductions-Apparat hervorgerufenen Erscheinungen nichts zu wünschen übrig. Die Anwendung des grofsen Apparates (von den sechs grofsflächigen Zink-Kohlen Elementen, die Hr. Ruhmkorff seinem Apparate beigiebt und die man ohne Gefahr für denselben anwenden kann, nahm ich nur vier) bietet aber Eigenthümlichkeiten dar, die bemerkenswerth sind. Wenn wir nämlich wiederum von der gröfsten Verdünnung ausgehen, so tritt bei einer Unterbrechung des inducirenden Stromes dieselbe Lichtstrahlung auf wie früher, ohne entsprechend verstärkte Intensität. Wenn man dann den inducirenden Strom wieder herstellt, so tritt dieselbe Erscheinung mit fast gleicher Intensität auf; nur vertauschen sich in derselben die beiden Elektroden, dadurch bedingt, dafs der inducirte Strom seine Richtung geändert hat. Wenn, unter Anwendung des Ruhmkorff'schen Commutators die Unterbrechungen und Schliefsungen so rasch erfolgen, dafs für das Auge die Erscheinung eine continuirliche wird, so sehen wir *gleichzeitig* die doppelte Erscheinung, wie sie, bei Anwendung des kleinen Apparates, *nach einander* auftritt, wenn wir die Richtung des inducirenden Stromes commutiren. Nach Erregung des Magnets bilden sich zwei schöne magnetische Lichtflächen, die durch die aus der umgebenden Glasröhre hervorragenden Enden der beiden Elektroden gehen und auf der inneren Glaswandung des ellipsoïdischen Behälters stehen: ganz von gleicher Färbung und Gestalt. Zu ihnen fluthet diffuses Licht, bezüglich nach Oben und Unten, von der jedesmaligen anderen Elektrode über. Der Unterschied in der Intensität der beiden Lichtflächen ist um so kleiner, je rascher der Commutator geht.

240. Nach einer einmaligen Luftzuströmung trat um beide Elektroden eine intensiv blau-violette Lichthülle auf, die frühern magnetischen Flächen reichten nicht mehr bis

zur Glaswandung herab. Von den beiden Elektroden gingen zwei schön rothe Bogen, der eine nach Oben der andere nach Unten, wie wir sie früher beschrieben haben. Die magnetische Lichtfläche einer der beiden Elektroden und der rothe Bogen der andern hatten eine etwas geringere Ausdehnung als die andere Lichtfläche mit ihrem zugehörigen rothen Bogen. Als mit der Hand der inducirende Strom geöffnet wurde, trat die violette Hülle und der Anfang der magnetischen Lichtfläche nur an einer Elektrode auf und an der andern der rothe Bogen: beides mit gröfserer Intensität. Als dann aber, nach einigen Augenblicken, der inducirende Strom wieder geschlossen wurde, blieb mit dem inducirten Strome jede Lichterscheinung aus. Als aber *sogleich* nach dem Oeffnen des Stromes derselbe wieder geschlossen wurde, trat, mit vertauschter Stromrichtung, die Lichterscheinung wieder auf und zwar um so intensiver, *je kürzer* das Zeitintervall zwischen Oeffnen und Schliefsen war. Es gilt dieses sowohl *unter* als *ohne* Einwirkung des Magnets.

241. Der Unterschied in der Intensität der den beiden Strömen von entgegengesetzter Richtung entsprechenden, für das Auge gleichzeitigen, Lichterscheinungen wurde, bei wiederholter Luftzuströmung, immer gröfser, bis der von der einen Elektrode ausgehende rothe Bogen und die violette Lichthülle der andern Elektrode ganz verschwand [1]). Als dieſs aber eintrat, bildete sich ein feiner, zwischen den beiden Elektroden überschlagender Blitz, auf der einen Seite eine halbkreisförmige Scheibe begränzend, welche

1) Auf diese Weise wird die bekannte Thatsache dem Auge sichtbar, dafs bei zunehmendem Widerstande der Schliefsungsstrom gegen den Oeffnungsstrom immer mehr zurücktritt und bald ganz verschwindet. Als eine Atmosphäre von Wasserstoffgas genommen wurde, geschah dieses langsamer. Bei unserer Evacuirungs- und Füllungs-Methode hat es keine Schwierigkeit, die Dichtigkeit zu bestimmen, wo, bei gegebener Stromstärke, der Oeffnungsfunken in verschiedenen Gasen aufhört durchzuschlagen. Ueber die physikalische Bedeutung der Constanten, die auf diese Weise sich ergeben, gehe ich hier in keine weiteren Erörterungen ein.

gleichmäfsig in dem früher schon erwähnten, intensiv gelborangenem Lichte leuchtete. Bei fortwährend zunehmender Dichtigkeit der umgebenden Luft wurde der Blitz stärker und rothes Licht mengte sich mit dem gelben Lichte der Scheibe.

242. Meine früher mitgetheilten Beobachtungen über die magnetischen Lichterscheinungen bei genäherten Elektroden haben durch das Vorstehende ihre Bestätigung, zugleich aber, in Beziehung auf den verschiedenen Grad der Verdünnung des umgebenden Mediums, eine nähere Determination erhalten. Die Gesetze, die ich aus jenen Beobachtungen über die Einwirkung des Magnets auf das Licht des positiven Poles abgeleitet habe, bestehen so lange, bis, bei hinlänglicher Dichtigkeit des Gases, eine vollständige Lichtbrücke zwischen den beiden Polen sich gebildet hat. Dann treten die in den vorstehenden Nummern 225 bis 227 entwickelten Gesetze ein.

Wir haben hier nur den einfachsten Fall, dafs die Elektroden ihre Spitzen einander zukehren, behandelt und diese Spitzen in die äquatoriale Lage gebracht. Viel mannigfaltigere Erscheinungen ergeben sich, wenn wir die Entladung in allmählich an Dichtigkeit zunehmenden Gasatmosphären, wie in der frühern Mittheilung, zwischen parallelen oder gekreuzten Elektroden in verschiedener Lage gegen den Elektromagnet stattfinden lassen.

243. Wir haben in dem Vorstehenden überall den gewöhnlichen Funken des Ruhmkorff'schen Apparates genommen. Wenn wir von den beiden Säulen, in welchen die Enden des inducirten Drahtes eingeklemmt sind, nach Ruhmkorff's Angabe, aufser den Elektroden, zwischen welchen der Funke überspringt, noch zwei Elektroden zu den beiden Belegen einer passend gewählten Leidener Flasche leiten, so ist die Art der Entladung eine ganz andere. Ich führe in dieser Beziehung nur ein schlagendes Beispiel an. Während der gewöhnliche Funken bei der bisherigen Schlagweite in Wasserstoffgas bei einer Spannkraft von etwa 300^{mm} sehr schwaches Licht hat und ein blasses Spectrum giebt, in dem keine Farbe vorherrscht,

erhalten wir bei der oben angeführten Ajustirung einen ungemein intensiv rothen Funken, dessen Spectrum ein vollständiges ist, in welchem die drei Wasserstoffstreifen mit blendendem Glanze hervortreten. Es wurde dabei der grofse Apparat durch vier grofse Elemente erregt.

244. Bei äufserster Verdünnung sind in verschiedenen Gasen, sowohl vor als unter der Einwirkung des Magnets, die Erscheinungen ganz dieselben als in der Luft.

(Wird fortgesetzt.)

Erste Note.

Ueber Blitze, die der Magnet im diffusen Lichte der elektrischen Entladung durch verdünnte Gase hervorruft.

245. Solche Blitze, goldgelb im blauen Lichte des Zinnchloriddampfes, von anderer intensiven Färbung in andern verdünnten Dämpfen und Gasen, im Dampfe des Broms, des Iods, der Schwefelsäure etc., die ich vor längerer Zeit schon beschrieben habe, gehören zu den schönsten Erscheinungen der elektrischen Entladung. Hr. Geifsler hat neuerdings den Röhren, die zu solchen Versuchen dienen, eine geeignete Form gegeben. An den beiden Enden einer 20 bis 25^{mm} weiten, 200 bis 250^{mm} langen Glasröhre sind zwei Capillarröhren eingeschmolzen, die ihrerseits, nach Aufsen hin eingeschmolzene, Platindrähte enthalten und nach der andern Seite hin so weit in die Röhre hineinragen, dafs ihre offenen Enden in der Mitte der weitern Röhre 40 bis 50^{mm} von einander abstehen. Bei der Entladung des (kleinen) Ruhmkorff'schen Apparates tritt der Inductionsstrom zuerst in eine der beiden Capillarröhren, aus dieser, sich weit ausbreitend, in die weite Röhre, um sich wiederum in der andern Capillarröhre zu concentriren. In dem Falle des Zinnchloriddampfes ist das Licht in den Capillarröhren schön gelb, das diffuse Licht in der weiten Röhre blau. Indem der Magnet dieses blaue Licht, bei aequatorialer Lage herabzieht oder nach Oben abstöfst, bei axialer Lage,

von den beiden Oeffnungen aus nach entgegengesetzter Seite horizontal fortdrängt, treten, von den Oeffnungen ausgehend, fortwährend goldgelbe Blitze auf, von denen das Auge gleichzeitig immer mehrere sieht.

In manchen Fällen erfolgen solche Blitze auch ohne magnetische Einwirkung.

246. Als der erste Eindruck dieser Erscheinungen noch ganz frisch in meiner Seele war, beobachtete ich, nach 7 Uhr Abends am 28. September 1859 (in einer Periode ungewöhnlich starker elektrischer Störungen in der Atmosphäre) am offenen Fenster stehend, das nahe süd-östlich gelegen ist, ein Gewitter mit ganz ungewöhnlichen Erscheinungen, die über eine halbe Stunde dauerten, während welcher es stark regnete. Es waren keine gewöhnlichen Blitze, sondern vielmehr gewaltige Strömungen diffusen Lichtes, annäherungsweise von Norden nach Süden, die nach kurzen Intervallen auf einander folgten. Theils waren es blofs solche Strömungen, theils traten in denselben Blitze von ungewöhnlichem Glanze auf, die einen Zickzackweg am dunkleln Himmel von mehr als 60° zurücklegten. Häufig erfolgten in derselben Lichtströmung zwei und drei Blitze. Die Farbe der Blitze bot nichts Besonderes dar; nur bei der stärksten Entladung, wo gleichzeitig drei gewaltige Blitze in der Lichtströmung sich bildeten — wovon die obigen Geifsler'schen Röhren das genaue Miniaturbild geben — war derjenige der drei Blitze, der seinen Weg im gröfsten Zenithabstande nahm, *schön grün* gefärbt [1]).

1) Während desselben Gewitters zeigte sich, als ich mit Mufse meine gespannte Aufmerksamkeit auf diese Phänomene richtete, in der Nähe des Horizontes ein merkwürdiger Blitz anderer Art. Es schienen zwei Blitze, von entgegengesetzter Seite kommend, auf derselben Horizontal-Linie sich zu begegnen und dann in dem Punkte des Zusammentreffens ihre Richtung plötzlich zu ändern und, unter rechtem Winkel umbiegend, entgegengesetzt, nach Oben und Unten, sich fortzubewegen, bis sie allmählich erloschen. Aber der Blitz war kein gewöhnlicher, continuirlich fortschreitender, sondern seinen Weg, den er, wie ich glaube, langsamer zurücklegte, bezeichneten durch dunkle Stellen unterbrochene Lichtansammlungen. Von Hrn. Letsom, jetzigem Königl.

Zweite Note.

Bemerkungen über Gasspectra.

247. Es scheint, dafs den vor längerer Zeit von mir gemachten Spectral-Beobachtungen verschiedener Gase und Dämpfe nicht allgemein die Bedeutung chemischer Analysen beigelegt wird. Elektrisches Licht an und für sich, ohne Träger ist eine Fiction, die nicht existirt. Es ist kein Unterschied, ob eine Substanz durch directe Wärme verflüchtigt und zum Glühen gebracht wird, oder ob sie durch elektrische Ströme erwärmt, glüht; ob man zum Beispiel Natrium in eine Flamme bringt oder Natriumdampf in einer Spectralröhre, wie ich es in meinen Untersuchungen gethan, durch den hindurchgehenden Inductionsstrom glühend macht. Dieses Glühen tritt um so leichter ein — ich sehe hier von der *äufsersten* Verdünnung ab — je verdünnter Gas oder Dampf ist. Aber auch Gas *von der gewöhnlichen Dichtigkeit* giebt in dem capillaren Theile einer meiner Spectral-Röhren *dasselbe charakteristische Spectrum*, wenn wir einen hinlänglich starken, gewöhnlichen Inductionsstrom hindurchschlagen lassen. Nur wird in diesem Falle die Capillarröhre so stark erwärmt, dafs sie dem Zerspringen ausgesetzt ist. Zur Ausführung chemischer Analysen wäre wohl ein etwas stärkerer Inductionsfunken bei einer mäfsigen Verdünnung am geeignetsten. Wenn die Dichtigkeit des Gases zu grofs ist, sieht man unter Anwendung einer Lupe, dafs der innere Raum der, obgleich engen, Röhre nicht mehr mit Licht ganz ausgefüllt ist und der Weg der Entladung in derselben nicht mehr ein constanter ist.

248. Durch meine Spectral-Röhren erhalten wir das reine *Gas*spectrum. Es folgt dieses unmittelbar aus der Thatsache, dafs keine der Lichtlinien, aus welchen das Spectrum eines reinen Gases besteht, sich in dem Spectrum eines andern reinen Gases wiederfindet, wonach jedes Gas durch

grofsbrittanischem Geschäftsführer und General-Consul in Monte Video wurde ich belehrt, dafs solche discontinuirliche Blitze in Amerika oft vorkommen und dort »Kettenblitze« genannt werden.

eine der Lichtlinien seines Spectrums vollkommen charakterisirt ist. Nach Fortnahme des Gases und seines Spectrums bleibt also nichts übrig, was auf ein hypothetisches elektrisches Licht oder auf Ueberführung einer von den Elektroden losgerissenen leuchtend gewordenen Substanz kommen könnte. Bei Elektroden von verschiedenen Metallen ist das Spectrum des Lichtfadens in der Capillar-Röhre dasselbe, wenn auch das die Elektroden umgebende Licht durch die Metalle Veränderungen erfahren mag. Mehr noch, wir können ganz dieselben Spectra, auch ohne alle Elektroden erhalten, ohne dafs das Gas, dessen Spectrum wir nehmen, irgend wie mit Metallen in Berührung kommt.

249. Zu diesem Ende liefs ich vor längerer Zeit schon Röhren aus drei Stücken so zusammensetzen, dafs das mittlere Stück, eine Capillarröhre von einigen Centimetern Länge, die beiden äufsern Stücke verband, die etwa 2 Centimeter weit und 10 Centimeter lang, an ihren äufsern Enden zugeblasen und ringsherum mit Stanniol belegt waren. Die beiden Zuleitungsdrähte des (kleinen) Ruhmkorff'schen Apparates wurden mit den beiden Stanniolbelegen verbunden. Das, wie gewöhnlich, verdünnte Gas wird durch die Inductionsströme, die, wie bekannt, im Innern des Apparates durch den ursprünglichen Inductionsstrom hervorgerufen werden, innerhalb der Capillarröhre hell leuchtend. Das Spectrum, durch das Babinet'sche Goniometer angesehen, war dem auf dem frühern Wege erhaltenen ganz gleich. Nur ist das Licht in diesem Falle weniger ruhig.

250. Unter andern Verhältnissen treten aber *ganz andere Spectra* auf. Die Spectra des Hrn. Masson sind gemischte: Gas und Metall treten gleichzeitig als Träger der elektrischen Entladung auf. In den prächtigen Spectra des Davy'schen Bogens ist das jedesmalige Metall der Elektroden durch blendend helle Streifen charakterisirt. Wir erhalten dasselbe unter später zu erörternden Umständen durch den Inductionsapparat zwar abgeschwächt aber leichter zu bestimmen. In den Spectra des Hrn. Ångström treten von den, die verschiedenen Metalle charakterisirenden, hellen

Streifen nur Anfang und Ende als farbig leuchtende Punkte oder kurze Linien auf den beiden Elektroden auf, sey es, dafs das verflüchtigte Metall nicht vollständig übergeführt, oder, dafs es bei dieser Ueberführung nur in der Nähe der Elektroden hinlänglich erhitzt wird.

251. Nicht nur einfache sondern auch *zusammengesetzte Gase* (Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff, Schwefelsäure u. s. w.) haben ihre eigenthümlichen Spectra, die zu den Spectra ihrer einfachen Bestandtheile, in keiner nachweisbaren Beziehung stehen. Aber die durchströmende Entladung bringt chemische Verbindungen hervor und zersetzt Gase und Dämpfe und, wie es scheint, treten diese chemischen Actionen leichter in verdünntem Zustande der Gase hervor, wobei diese, ihrer ganzen Masse nach, von der Entladung durchströmt werden und erglühen. Wir erhalten also in den Gasspectra nicht nur Analysen, sondern wir können auch chemische Wirkungen mit dem Auge verfolgen, und mannigfaltige Fragen beantworten, z. B. über Stabilität chemischer Verbindungen, die gasförmig sind, oder, sey es mit, sey es ohne Anwendung von Wärme, in Dampf, wenn auch nur von geringer Spannkraft, übergehen.

Ich führe hier beispielsweise den Fall des Selenwasserstoffgases und des Schwefelsäuredampfes an, die beide in möglichst verdünntem Zustande, in gewöhnlichen Spectral-Röhren sich befanden.

252. Wenn wir das Selenwasserstoff-Spectrum von dem Momente an, wo der Strom hindurchgeht, beobachten, so erscheint das Licht in der Capillar-Röhre anfänglich strohgelb, nach zwei bis drei Sekunden färbt sich dasselbe an dem einen Ende der Röhre schön roth und dann verbreitet sich von da die rothe Färbung allmählich über die ganze Capillar-Röhre, die hernach in iher ganzen Ausdehnung so lange schön roth bleibt, als der Strom hindurchgeht. Wenn der Strom unterbrochen wird und ein paar Minuten unterbrochen bleibt, so hat sich beim Wiederhindurchgehen desselben die ursprünglich gelbe Farbe vollständig wiederhergestellt. Diese gelbe Farbe geht dann wie früher

in die rothe wieder über, und wir können denselben Versuch oft nach einander wiederholen. Bei Anwendung des Babinet'schen Goniometers mit dem Prisma sieht man — als ob man *dissolving views* vor sich hätte — das Spectrum des gelben Lichtes des Selenwasserstoffgases in das Spectrum des rothen Lichtes, welches das reine Spectrum des Wasserstoffgases mit seinen drei hellen Streifen auf dunklem Hintergrunde ist, übergehen. Der Uebergang erfolgt so rasch, dafs es schwer ist die Lage der hellen Linien, aus welchen das erste Spectrum besteht, zu bestimmen. Der rothe Wasserstoffgasstreifen H_α trat auch hier in grofser Helligkeit auf, die beiden andern Streifen waren nicht zu erkennen. Nach dem Gelben hin wechselten rothe und schwarze Streifen mit einander ab. Diese wurden aber an Glanz von vier blauen Streifen bedeutend übertroffen, die sich zu zwei Paaren zusammenordneten. Diese Streifen hatten einfache Spaltbreite (3'), das Licht jedes derselben war hiernach absolut homogen. Die beiden Streifen jedes Paares waren durch einen schwarzen Zwischenraum, etwas breiter als die hellen Streifen, getrennt, die beiden Paare von einander durch einen ebenfalls schwarzen Zwischenraum 18' breit [1]).

Aus dem Vorstehenden folgt, dafs Selenwasserstoffgas sich durch den elektrischen Strom allmählich zersetzt. Nach Ausscheidung des Selens bleibt das reine Wasserstoffgas

1) Unmittelbar gemessen wurde die Ablenkung der Mitten der drei Wasserstoffgas-Streifen, die sich genau wie früher ergab, so wie der äufsern Gränzen der beiden Doppeltstreifen, die wir durch SeH_α, SeH_β bezeichnen wollen, wobei

$$SeH_\alpha \begin{cases} \varphi = 60^\circ\ 43',5 \\ \varphi = 60\ \ 53,5 \end{cases} \qquad SeH_\beta \begin{cases} \varphi = 61\ \ 3 \\ \varphi = 61\ \ 11 \end{cases}$$

sich ergab. Daraus folgt, unter Beibehaltung der Bezeichnung meiner frühern Abhandlung für die Mitten der vier einzelnen Streifen

φ	μ	λ
$60^\circ\ 45'$	1,73974	458,95
60 52	1,74075	455,6
61 3	1,74233	450,6
61 9,5	1,74326	447,5

S. Annalen CVII, S. 497.

in der Röhre. Nach Unterbrechung des Stroms verbindet sich das Wasserstoffgas mit Selen langsam wieder zu Selenwasserstoffgas.

Der *anhydre Schwefelsäuredampf* scheint der elektrischen Entladung einen gröfsern Widerstand entgegenzusetzen. Während der kleine Ruhmkorff'sche Apparat zur Darstellung der Gasspectra im Allgemeinen am geeignetsten ist, zeigte er sich hier zu schwach. Unter Anwendung eines stärkern Inductionsapparates aber giebt der möglichst verdünnte Dampf der anhydren Schwefelsäure SO^3 in den gewöhnlichen Spectra-Röhren eines der schönsten und farbenreichsten, aus hellen Lichtstreifen auf meist schwarzem Grunde bestehenden, Spectra.

Dieses Spectrum verhielt sich anfänglich fast unverändert, so dafs die Lage der einzelnen Streifen mit Mufse bestimmt werden konnte. Dieses geschah, aufser für einige lichtschwächere Streifen, für drei rothe α, β, γ, für einen Orangestreifen δ, einen gelben Streifen ε, vier grüne Streifen ζ, η, ϑ, ι und neun blaue und violette $\varkappa$, λ, μ, ν, ξ, o, π, ϱ, σ. Von diesen Streifen war ι durch zwei schwarze Linien in drei einfache Streifen getheilt, ε, ζ, η waren doppelt, mit einer feinen schwarzen Linie in der Mitte, β hatte beinah doppelte Breite, breiter war der Streifen ς an der violetten Gränze. Alle übrigen hatten einfache Spaltbreite (3'). Nach längerer Zeit, dafs der Strom hindurchging, erblafste indefs allmählich das ursprüngliche Spectrum und ein neues Spectrum trat auf. Dasselbe bestand aus einem breiteren Orangestreifen α und sechs einfachen Streifen, von welchen die beiden ersten β, γ grün waren und die übrigen vier δ, ε, ζ, η dem brechbarern Theile des Spectrums angehörten. Ein schwacher rother Streifen, welcher mit dem frühern Sreifen $SO_\gamma{}^3$ genau zusammenfiel, ist offenbar einem Residuum der ursprünglichen Schwefelsäure zuzuschreiben und gehört demnach dem neuen Spectrum nicht an. Andrerseits fand sich in dem ursprünglichen Spectrum, wie es vorher bestimmt worden, erstens ein blasser Streifen dicht neben dem Doppelstreifen $SO_\varepsilon{}^3$ nach der violetten

Seite hin, welcher genau die Lage des hellen Streifens β des zweiten Spectrums hatte und zweitens ein schwacher Streifen, der theilweise, den Streifen SO_3[3] überlagernd, noch 2′ weiter reichte und welcher genau mit dem hellen Streifen γ des zweiten Spectrums übereinstimmte. Diese Streifen gehören offenbar beide nicht der anhydren Schwefelsäure an, sondern dem Gase, das an seine Stelle getreten ist. Bei einer Wiederholung der eben beschriebenen Beobachtung trat anfänglich der Streifen SO_3[3] auch nach der violetten Seite hin schwarz begränzt auf, erst allmählich legte sich ein 2′ breiter Streifen an denselben an, der mit der Zeit heller wurde, während der ursprüngliche Streifen an Helligkeit abnahm bis er zuletzt ganz verschwand und der Streifen γ des zweiten Spectrums unter normaler einfacher Breite allein übrtg blieb. Von den übrigen Streifen der beiden Spectra stimmten keine überein. δ des zweiten Spectrums stand dem Rothen um 2′ näher als SO_λ[3], was ich für einen Fehler des Ablesens nicht halten kann.

Das ursprüngliche Spectrum und, hiermit parallel gehend, die durch den Strom zersetzte Schwefelsäure, stellte sich auch hier nach längerer Unterbrechung des Stroms wieder her. Diese Wiederherstellung wurde durch Commutation des Stroms beschleunigt.

Welchem Gase gehört das zweite Spectrum an? Wohl gewifs schwefliger Säure, die aus der Zersetzung der Schwefelsäure offenbar dadurch entstanden ist, dafs Sauerstoffgas zur Elektrode gegangen ist. Die Vergleichung einer ältern Notiz über die, bei schwächerer Kraft, unvollständig gelungenen directen Darstellung des Spectrums der schwefelichen Säure ist dieser Annahme günstig, aber nur eine Wiederholung mit dem grofsen Inductionsapparate würde etwaige Zweifel auch dann beseitigen, wenn, unter gewöhnlichen Verhältnissen, die Zersetzung der anhydren Schwefelsäure und ihrer Wiederherstellung vom chemischen Standpunkte aus beanstandet werden möchte.

Die Art neuer Analyse, wie sie in dem Vorstehenden an zwei Beispielen dargelegt ist, scheint mir eine weitere

Bedeutung, namentlich auch für die organische Chemie zu haben.

Bonn, d. 15. Mai 1861.

IV. *Das Doppelmeteor von Elmira und Long-Island.*

Unter diesem Titel hat Hr. Haidinger kürzlich in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie Bd. XLIII eine von Hrn. Silliman erhaltene Nachricht von einem merkwürdigen Feuermeteor mitgetheilt, welches am 20. Juli 1860 Abends $9\frac{3}{4}$ Uhr auf einem Raume von etwa 1000 engl. Meilen Länge und 800 Meilen Breite beobachtet wurde. Es zog etwa von N. 62° W. gegen S. 62° O. senkrecht etwa über dem nördlichen Theil des Michigan Sees, über Godrich am Huronsee, Buffalo, Elmira, dem Hudson und quer durch Long-Island nach dem atlantischen Ocean, mit Höhen von respective 120, 85, 51, 44 und 42 engl. Meilen, was durch viele Beobachtungen ermittelt wurde.

Das Meteor stellte anfangs *eine*, etwas verlängerte Kugel dar, bis oberhalb Elmira, wo es sich *theilte* und nun gedoppelt fortzog. Hr. T. B. Beecher, ein Geistlicher, sah die Theilung explosionsartig vor sich gehen. Nach einer Zeichnung, die ein Augenzeuge, Hr. St. Walkly jun., in Plantsville, Connecticut, 20 engl. Meilen von New-Haven, machte, bestand nun das Meteor aus zwei hintereinander herziehenden, hellgelben, birnförmigen Massen, die einen kegelförmigen Schweif von ins Rothe verlaufenden Farben besafsen, und denen noch eine beträchtliche Anzahl kleiner Lichtpunkte folgte. Herabgefallen scheint nichts zu seyn, obwohl einige Beobachter von einem Knalle sprechen.

Feuermeteore, bestehend aus zwei oder mehreren Kugeln, sind schon einige Male beobachtet worden, wie Chladni's Werk über Feuermeteore S. 100, 140, 141, 143, 158, 165 bezeugt und Hr. Haidinger durch einige neue Beispiele bestätigt. Allein, dafs man eine Feuerkugel sich theilen gesehen habe, (ähnlich dem Biela'schen Cometen) scheint noch nicht vorgekommen zu seyn.

V. *Ueber die Krystallform des Bucklandit's (Orthit's) vom Laacher See; von Dr. G. vom Rath in Bonn.*

Unter dem Namen Bucklandit führen die meisten Lehrbücher der Mineralogie, z. B. diejenigen von Naumann, Dana, Phillips-Miller, ein schwarzes Epidot ähnliches Mineral auf, von welchem drei Fundstätten — Arendal, Achmatowsk im Ural, der Laacher-See — angeführt werden. Unter diesen drei Vorkommnissen wurde das Mineral in Kalkspath eingewachsen zuerst von Arendal durch Levy aufgefunden und benannt (Levy, *Ann. of Phil. Febr.* 1824 *p.* 134). Doch erst in der *Description d'une collection de Minéraux T. II, p.* 16 weist Levy, aufmerksam gemacht durch G. Rose's Entdeckung des Bucklandits von Laach und seine Vergleichung mit dem Epidot, auf die Formgleichheit des Bucklandits von Arendal und des Epidots hin: »*les deux substances sont donc isomorphes si elles ne sont pas identiques.*« Wir besitzen allerdings noch keine chemische Analyse des Bucklandits von Arendal — Neskiel-Grube —, doch ist seine Aehnlichkeit in der Form und den physikalischen Eigenschaften mit den Orthiten, welcher Name von Berzelius 1815 dem Mineral von Finbo in Schweden beigelegt wurde, so grofs, dafs es sich kaum rechtfertigt, die Bezeichnung Bucklandit für das Arendaler Vorkommen noch festzuhalten.

Der Bucklandit von Achmatowsk wurde als »schwarzer Sphen« von v. Kokscharoff nach Berlin gebracht und von G. Rose, Reise nach d. Ural, II, S. 491 als Epidot erkannt. Der untersuchte Krystall, einen Zoll grofs, hatte ein so ungewöhnliches hexagondodecaëdrisches Ansehen, dafs G. Rose erst nach genauer Untersuchung die Epidot-Form bestimmte. Dieselbe wurde durch Hermann (Erdmann's Journ. f. pr. Chemie Bd 43, S. 96) bestätigt; und die Kenntnifs des Minerals durch eine chemische Analyse

gefördert, welche mit nahe gleichem Resultate von Rammelsberg (Handb. d. Mineralchemie S. 759) wiederholt wurde. Da diese Analysen keinen Gehalt an Ceroxydul ergaben, so wird durch sie schon das Mineral von Achmatowsk von dem Orthit entfernt und dem Epidot angereiht. Auch die Farbe spricht dafür; sie ist zwar dunkel schwärzlich grün, aber immer noch grün wie beim Epidot. Wie der Bucklandit von Arendal mit dem Orthit, so mufs derjenige von Achmatowsk mit dem Epidot vereinigt werden. Gegen die Verbindung des Bucklandits von Achmatowsk mit dem Orthit spricht auch die eigenthümliche Flächen-Ausbildung. Der Orthit ist stets tafelartig krystallisirt, während der Epidot etwas mannichfaltiger in seinem Habitus ist. Dem Mineral von Achmatowsk gebührt also kein eigenthümlicher Name.

So bleibt als Repräsentant des Bucklandits nur das Mineral von Laach übrig. G. Rose fand dasselbe 1825 bei einer Durchmusterung der Bonner Sammlung, wo es für Augit gehalten wurde. An einem ihm vom Inspector Brassert geschenkten Stücke mafs G. Rose die Winkel, und erkannte ihre Identität mit denjenigen des Epidots. Diese Entdeckung wurde bald darauf von Haidinger in dem *Edinburger Journal of sciences* mitgetheilt, von G. Rose selbst erst nach der russischen Reise (Elemente d. Krystallographie 1. Aufl. S. 170). Die Krystalle von Laach wurden auch von Breithaupt 1827 (Schweigger's Jahrb. Bd. 50, S. 321), wohl ohne Kenntnifs der Notiz Haidinger's, als neu beschrieben unter dem Namen Tautolith, welcher auf die eigenthümliche Entwicklung des von Breithaupt irrig als rhombisch angesehenen Krystallsystems hindeuten sollte. In dem Handbuch der Mineralogie Bd. III S. 595 ist die Angabe über das Krystallsystem allerdings berichtigt, und das Mineral zum Epidot gestellt, aber der Name Tautolith beibehalten; obgleich er einen Widerspruch in sich einschliefst. G. Rose in seinem krystallo-chemischen Mineralsystem S. 85 sieht den Bucklandit nicht als eine eigenthümliche Species des Genus Epidot an, sondern

stellt ihn zum Allanit (syn. Orthit), und vergleicht die Krystallform desselben treffend mit derjenigen des Cerins, d. i. des Orthits von der Bastnäs-Grube bei Ryddarshyttan in Westmanland.

Für den Orthit bietet sich als naturgemäfs diejenige Stellung dar, welche v. Kokscharoff (Materialien zur Mineralogie Rufslands Bd. III) nach Marignac's Vorgang dem Epidot und den mit demselben isomorphen Mineralien gegeben hat. In dieser Stellung wird die zur Tafel ausgedehnte Fläche zur Querfläche, und die Zwillingsbildung, welche diese Fläche als Zwillingsebene nimmt, entspricht dem häufigsten Gesetze monokliner Systeme. Der Bucklandit von Laach läfst sich auf folgende nahe rechtwinklige Axen zurückführen:

a (Längsaxe) : b (Queraxe) : c (Verticalaxe)
$= 1{,}40367 : 1 : 0{,}22086.$ $\quad 1 : 0{,}71242 : 0{,}15735$

Die Axe a neigt sich ein wenig nach hinten hinab, so dafs sie mit c vorne oben den Winkel

$89° 41' 30''$

einschliefst. — Es wurden beobachtet an den Krystallen zwei verticale Prismen, die Querfläche, drei vordere und zwei hintere Schiefendflächen, zwei vordere und zwei hintere schiefe Prismen. Auf jenes nahe rechtwinklige Axensystem bezogen, erhalten die genannten Flächen folgende Zeichen:

$z = (a : b : \infty c)$
$u = (\frac{1}{2} a : b : \infty c)$
$T = (a : \infty b : \infty c)$
$M = (\frac{1}{3} a : c : \infty b)$
$m = (\frac{1}{7} a : c : \infty b)$
$e = (\frac{1}{11} a : c : \infty b)$
$r = (\frac{1}{5} a' : c : \infty b)$
$l = (\frac{1}{13} a' : c : \infty b)$
$o = (\frac{1}{3} a : \frac{1}{3} b : c)$
$d = (\frac{1}{11} a : \frac{1}{3} b : c)$
$n = (\frac{1}{5} a' : \frac{1}{3} b : c)$
$x = (a' : \frac{1}{4} b : c)$

Die Flächen-Buchstaben sind die von Haüy für den Epidot angegebenen und ziemlich allgemein angenommen. Nur *e* und *m* sind von Kokscharoff entliehen.

Sucht man ohne Rücksicht auf die Axenschiefe nur nach einfachen Flächenzeichen, so erhält man sie durch folgende Axen:

$$a : b : c = 1{,}55070 : 1 : 1{,}76838$$
$$1 : 0{,}6449 : 1{,}14037$$

Diese Axen *a* und *c* schliefsen nun vorne oben den Winkel

$$115^\circ\ 1'$$

ein. Die Zeichen der Flächen werden:

$$z = (a : b : \infty c), \quad \infty P$$
$$u = (\tfrac{1}{2}a : b : \infty c), \quad \infty P2$$
$$T = (a : \infty b : \infty c, \quad \infty P\infty$$
$$M = (c : \infty a : \infty b, \quad 0P$$
$$m = (a : \tfrac{1}{2}c : \infty b), \quad -\tfrac{1}{2}P\infty$$
$$e = (a : c : \infty b), \quad -P\infty$$
$$r = (a' : c : \infty b), \quad +P\infty$$
$$l = (\tfrac{1}{2}a' : c : \infty b), \quad +2P\infty$$
$$o = (b : c : \infty a), \quad P\infty$$
$$d = (a : b : c), \quad -P$$
$$n = (a' : b : c), \quad +P$$
$$x = (a' : b : \tfrac{1}{2}c), \quad +\tfrac{1}{2}P.$$

Diese Axen, welche aus den beiden schiefen Prismen *n* und *d* als Grundform abgeleitet wurden, sind dieselben, auf welche auch Marignac und Kokscharoff die Epidot-Flächen bezogen haben. Will man überhaupt von nahe rechtwinkligen Axen abweichen, so empfiehlt es sich, zunächst den Krystall um die Verticalaxe zu wenden, so dafs die hintere Seite zur vordern wird, und aus den schiefen Prismen *n* und *o* die Grundform zu bilden. Diese bestimmt die Axen

$$a : b : c = 1{,}43302 : 1 : 0{,}89047$$
$$= 1 : 0{,}69783 : 0{,}62139$$

a und *c* bilden vorne oben den Winkel

$$99^\circ\ 14'.$$

Nun werden die Formeln der Flächen:

$z = (a : b : \infty c), \quad \infty P$
$u = (\frac{1}{2}a : b : \infty c), \quad \infty P2$
$T = (a : \infty b : \infty c), \quad \infty P \infty$
$M = (a' : c : \infty b), \quad +P\infty$
$m = (\frac{1}{2}a' : c : \infty b), \quad +2P\infty$
$e = (\frac{1}{3}a' : c : \infty b, \quad +3P\infty$
$r = (a : c : \infty b), \quad -P\infty$
$l = (\frac{1}{3}a : c : \infty b), \quad -3P\infty$
$o = (a' : b : c), \quad +P$
$d = (\frac{1}{3}a' : b : c), \quad +3P3$
$n = (a : b : c), \quad -P$
$x = (b : c : \infty a), \quad P\infty$

Den Bucklandit von Laach wie überhaupt den Orthit nach einer andern Verticalaxe als der oben gewählten aufrecht zu stellen, verbietet die stets tafelförmige Ausbildung dieser Krystalle. So führt das Studium der Orthit-Form dazu, auch den Epidot in der Stellung zu betrachten, dafs *T* Querfläche wird, also weder, sowie Weifs ihn stellte, mit *r*, noch nach Mohs' und Naumann's Vorgange mit *M* als Querfläche.

Die richtige Deutung der Bucklandit-Flächen kann nur durch ein genaues Messen geschehen. Wollte man nämlich die Tafelfläche *T* als Querfläche von Weifs, *r*, betrachten, so würde weder ein ungefähres Messen noch das Studium der Zonen das Irrige dieser Auffassung erkennen lassen. Ihr zufolge würde das wahre *r* als *T* erscheinen, *M* und *l* behielten ihre Bedeutung, *z* wird zu *n*, *d* zu *x*, *x* zu *d*, *o* bliebe *o*, *u* würde zu Haüy's Fläche *e* (?). Diese interessante Eigenschaft des Epidot-Systems beruht darauf, dafs die Kantenwinkel

$$\frac{z}{T} \text{ und } \frac{n}{r}, \quad \frac{M}{r} \text{ und } \frac{T}{M}$$

nicht sehr verschieden sind. Auf letztere Eigenthümlichkeit haben bekanntlich Mohs und Naumann ihre scharfsinnige Axenwahl gegründet.

Den Zonenverband der Flächen des Bucklandits von Laach lehrt ein Blick auf die Horizontalprojektion Fig. 2,

Taf. VI Projektions-Ebene ist die Ebene der Axen ab der nahe rechtwinkligen Axenwahl. Zur Berechnung der Krystallform dienten folgende drei Kanten-Winkel:

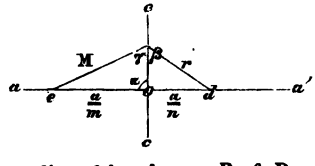
$z : T = 125^\circ 26.$ $M : T = 115^\circ 1.$ $r : T = 128^\circ 23'$).

Die Ausbildung der Flächen erlaubt eine genaue Bestimmung ihrer Neigungen. Auf die Ermittlung jener drei Winkel wurde deshalb die gröfste Sorgfalt verwandt. Die Neigung von $z : T$ wurde aus mehrfacher Messung von 40 Kanten $\frac{z}{T}$ an 18 Krystallen abgeleitet. Auch die Neigungen $M : T$ und $r : T$ wurden durch eine grofse Zahl von Messungen, deren Abweichungen 10 Min. nicht überstiegen, ermittelt. So glaube ich die Gränzen der Genauigkeit in der Bestimmung der drei Fundamental-Winkel auf $\pm 1\frac{1}{2}'$ verbürgen zu können. Die Laacher Krystalle sind unter den bisher bekannten Orthiten weitaus am vollkommensten ausgebildet, so dafs ihre Neigungen dem Krystallsystem des Orthits überhaupt zu Grunde gelegt werden dürften. Für die russischen Orthite (Uralorthit und Bagrationit) berechnete v. Kokscharoff aus seinen Messungen jene Winkel

$z : T = 125^\circ 24'.$ $M : T = 115^\circ 0'.$ $r : T = 128^\circ 33'.$

Die Uebereinstimmung dieser Winkel mit meinen Messungen mufs als sehr befriedigend angesehen werden, in Anbetracht, dafs Kokscharoff von seinen Axen-Verhältnissen sagt (Materalien zur Mineralogie Rufslands Bd. III, S. 344): »man kann sie nicht als ganz genaue sondern nur

1) Die Schiefe (α) nahe rechtwinkliger Axen zu finden, wenn gegeben sind: die Winkel γ (Neigung einer vordern Schiefendfläche zur Querfläche) und β (Neigung einer hintern Schiefendfläche zur Querfläche), die Zahlen m und n (wenn nämlich $eo = \frac{a}{m}$ und $do = \frac{a}{n}$),



dient folgende von Prof. Beer abgeleitete Formel

$$\text{tang}\,\alpha = \frac{m+n}{m\cot\beta - n\cot\gamma}.$$

Für m und n setzt man diejenigen ganzen Zahlen ein, denen die Verhältnifszahlen zwischen den Tangenten von γ und von β sehr nahe gleich sind.

als annähernde betrachten, weil die gemessenen Krystalle zu scharfen Messungen untauglich waren«; und (S. 378) »es ist zu bemerken, dafs die Orthit-Krystalle zu denjenigen Krystallen gehören, die am wenigsten geeignet sind zu guten Messungen. Bisweilen sind die Flächen glänzend, indessen zeigen die Individuen die von ein und demselben Stücke abgelöst wurden, in ihren Winkeln Unterschiede von $\frac{1}{2}$ Grad, oder sogar noch mehr«. Ich lasse nun folgen, nebeneinander gestellt, die aus jenen drei Fundamentalmessungen berechneten und die direct gemessenen Kantenwinkel:

	Berechnet.	Gemessen.
$z : z'$ in Axe b	$= 109^{\circ}\ 8'$	$109^{\circ}\ 10'$
$T : u$	$= 144\ 54$	$144\ 52$
$u : z$	$= 160\ 34$	$160\ 35$
$M : z$	$= 104\ 11\frac{1}{2}$	$104\ 13$
$M : u$	$= 110\ 14\frac{1}{2}$	
$r : M$	$= 116\ 36$	
$r : z'$	$= 111\ 6$	$111\ 7$
$r : u'$	$= 120\ 32$	$120\ 32$
$m : T$	$= 137\ 37\frac{1}{2}$	$137\ 38$
$m : M$	$= 157\ 23\frac{1}{2}$	$157\ 20$
$m : r$	$= 93\ 59\frac{1}{2}$	
$m : z$	$= 115\ 21\frac{1}{2}$	
$m : u$	$= 127\ 11$	
$e : T$	$= 149\ 54$	$149\ 55$
$e : m$	$= 167\ 43\frac{1}{2}$	$167\ 45$
$e : M$	$= 145\ 7$	
$e : z$	$= 120\ 6$	$120\ 6$
$e : u$	$= 135\ 3\frac{1}{2}$	$135\ 1$
$l : T$	$= 154\ 0$	$153\ 59$
$l : r$	$= 154\ 23$	
$l : M$	$= 90\ 59$	
$l : e$	$= 56\ 6$	
$l : z'$	$= 121\ 24$	$121\ 24$
$l : u'$	$= 137\ 20$	$137\ 18$
$d : e$	$= 138\ 27$	$138\ 27$
$d : d'$ über e	$= 96\ 54$	

	Berechnet.	Gemessen.
$d : M$	$= 127^\circ\ 52'$	
$d : T$	$= 130\ 21$	$130^\circ\ 21'$
$d : z$	$= 156\ 19\frac{1}{2}$	$156\ 21$
$d : u$	$= 155\ 40\frac{1}{2}$	
$n : r$	$= 125\ 50$	$125\ 49$
$n : n'$ über r	$= 71\ 38$	
$n : l$	$= 121\ 52$	
$n : M$	$= 105\ 12$	
$n : T'$	$= 111\ 19$	
$n : z'$	$= 150\ 36\frac{1}{2}$	
$n : u'$	$= 139\ 53$	
$n : d$	$= 118\ 20$	$118\ 25$
$o : M$	$= 121\ 59$	
$o : o'$ über M	$= 63\ 58$	
$o : r$	$= 103\ 43$	
$o : e$	$= 115\ 45\frac{1}{2}$	
$o : T$	$= 103\ 12$	$103\ 0$
$o : z$	$= 145\ 11$	$145\ 11$
$o : u$	$= 132\ 8\frac{1}{2}$	
$o : n$	$= 145\ 29$	$145\ 31$
$o : d$	$= 152\ 51$	
$x : x'$	$= 97\ 49$	
$\frac{x}{x'} : T'$	$= 99\ 14$	
$x : M$	$= 128\ 32$	$128\ 33$
$x : r$	$= 131\ 10$	
$x : T'$	$= 96\ 57$	
$x : n$	$= 156\ 40$	$156\ 40$
$x : o$	$= 152\ 33$	
$x : d$	$= 129\ 33\frac{1}{2}$	
$\frac{o}{T}$: Axe c	$= 29\ 30\frac{1}{2}$	
$\frac{d}{T}$: »	= »	
$\frac{n}{T}$: »	= »	
$\frac{x}{T}$: Axe c	$= 48\ 32\frac{1}{3}$	

		Berechnet.
$o : \underline{o}$ am Zwilling	=	153° 36′
$d : \underline{d}$ »	=	99 18
$n : \underline{n}$ »	=	137 22

Von der Ausbildungsweise der Krystalle geben die Fig. 3, 4, 4*a*, 5, 5*a*, Taf. VI eine Anschauung. Die herrschende Form ist stets die einer rektangulären Tafel, an zwei gegenüber liegenden Seiten symmetrisch an den beiden andern unsymmetrisch zugeschärft. *z* herrscht immer über *u*, welches zuweilen nur als eine lineare Abstumpfung erscheint. Von den Schiefendflächen erscheinen gewöhnlich *M*, *e*, *r*, *l* zusammen, entweder von nahe gleichmäfsiger Ausdehnung oder *e* und *l* über die beiden andern vorherrschend. *m* ist selten, auch dann meist nur linear; nur an einem Krystall wurde sie breit und scharf mefsbar gefunden. Die schiefen rhombischen Prismen fehlen wohl ganz (Fig. 3, Taf. VI). Gewöhnlich sind diese Flächen äufserst klein, punktähnlich, nur bei Lampenlicht mefsbar. Nur selten werden sie so grofs, dafs man mit der Lupe die Form derselben und die Kanten-Parallelität unterscheiden kann. Diese ersieht man besonders aus den beiden geraden Projektionen (Fig. 5, Taf. VI) auf die Horizontal-Ebene, Fig. 5*a* auf die Symmetrie-Ebene.

Hat man Gelegenheit, eine mit Bucklandit ausgekleidete Druse zu öffnen, so erscheinen die Krystalle von lebhaftestem Glanze, rein schwarz. Kurze Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt, nehmen sie an einzelnen Stellen eine irisirende Oberfläche an. Trotz derselben ist aber der Glanz noch lebhaft und die Spiegelbilder vollkommen rein. Alle Flächen sind eben und glatt; nur die Fläche *T* fand ich an zwei von demselben Stücke herrührenden Krystallen, deren Mittheilung ich der Güte G. Rose's verdanke, mit einer feinen Streifung geziert. An dem einen ist die Streifung einfach und parallel zur Axe *b*, an dem andern tritt noch eine verticale Streifung hinzu, so dafs hier *T* federförmig gestreift ist.

Aufser den einfachen Krystallen und mit ihnen in derselben Druse finden sich auch Zwillinge, nach dem gewöhnlichen Zwillingsgesetz des Epidots — Zwillingsebene *T* — gebildet. Fig. 6 Taf. VI ist die gerade Projektion eines Bucklandit-Zwillings auf die Symmetrie-Ebene. Die Zusammenfügung der Individuen zum Zwilling ist zum Theil so innig, dafs man bei der Kleinheit der Krystalle die Gränze nicht wahrnehmen kann, und den Zwilling nur daran erkennt, dafs die Tafel nicht allein an zwei sondern auch an der dritten freien Seite symmetrisch zugeschärft ist. Zuweilen findet sich eine schmale Zwillingslamelle in einen Krystall eingeschoben, welche leicht Täuschung bereiten kann. So glaubte ich einige Zeit, dafs eine (fast) gleichgeneigte Gegenfläche zu *M* auch auf der hintern Seite des Krystalls vorkäme; bis ich endeckte, dafs diese Fläche einer solchen Zwillingslamelle angehöre, und also *M* sey.

Aus Vorstehendem erhellt die Identität der Krystallform des Bucklandits von Laach mit dem Orthit, namentlich mit dem sogenannten Cerin von Ryddarshyttan und mit Kokscharoff's Uralorthit vom Ilmensee bei Miask. Trüge unser Mineral keine eigenthümliche Bezeichnung, so würde es sich jetzt nicht rechtfertigen, ihm eine solche zu geben. Es ist ein Orthit und zwar bei Weitem das ausgezeichnetste Vorkommen dieses Minerals. Der Name Bucklandit mufs aufgegeben werden, wenn die chemische Analyse die Orthitmischung namentlich einen Gehalt an Ceroxydul ergeben. Hoffentlich gelingt es mir, das für die Analyse nöthige Material zu sammeln.

Der Orthit von Laach ist eine aufserordentliche Seltenheit und findet sich in aufgewachsenen Krystallen bis sechs Millimeter grofs in Drusen trachytischer »Auswürflinge des Laacher Sees«. Wie selten das Mineral ist, geht schon daraus hervor, dafs Personen, welche in der Nähe von Laach wohnend Jahre lang ihre Aufmerksamkeit dem Sammeln jener »Auswürflinge« zuwendeten, dennoch niemals einen Orthit fanden. Unsere Universitäts-Sammlung besitzt auch nur zwei Stücke. Das eine, ein Prachtstück

sechs Zoll grofs, zeigt an der einen Seite noch die eigenthümlich löchrige Oberfläche der Laacher, dem Bimstein-Tuff angehörigen Lesesteine, besteht wesentlich aus glasigem Feldspath mit wenig schwarzem Glimmer, Hornblende, Augit, Magneteisen, beherbergt in kleinen Drusen: Hauyn (oder Sodalith?) theils grün, theils bläulichgrün, in wohl ausgebildeten, meist nach einer triagonalen Axe sehr verlängerten Krystallen, schwarzen Magnesiaglimmer, Zircon, Orthit in Krystallen, deren Gröfse zwischen $\frac{1}{7}$ und 6^{mm} schwankt. Als ich von diesem Stücke einen Theil abspaltete, öffnete sich eine Druse, aus welcher ich 16 bis 4^{mm} grofse Krystalle entnehmen konnte, welche obigen Messungen zu Grunde liegen. Bei dem Oeffnen jener Druse nahm ich an den Zirconen die merkwürdige Erscheinung wahr, deren bereits Fr. Sandberger im N. Jahrb. v. Leonhard und Bronn, 1845 S. 143, Erwähnung thut. Frisch ans Licht gebracht sind die Krystalle schön roth, zwischen fleisch- und rosenroth. Wenige Stunden dem Lichte ausgesetzt, verschwindet diese Farbe. Hr. Kreisphysicus Dr. Teschemacher zu Mayen bewahrt in seiner ausgezeichneten Sammlung Laacher Mineralien seit mehr als 20 Jahren einigen Zirconen ihre rothe Farbe, indem er sie vor dem Lichte schützt. »Woher rührt diese Erscheinung, wie ist sie zu erklären?« fragt Fr. Sandberger.

Das zweite Stück unserer Sammlung ist etwas anderer Art als jenes, indem es aus einem innigen Gemenge von glasigem Feldspath und graulichweifsem Nosean besteht. Diese beiden Mineralien sind auch in den Drusen auskrystallisirt nebst Hornblende, Zircon, Apatit und Orthit zum Theil in sehr dünnen kleinen Platten.

Die Krantz'sche Sammlung besitzt eine Stufe vom Laacher See, welche auf Orthit aufgewachsen einen Zircon-Krystall zeigt. Die Begleitung des Zircons mit dem Orthit findet sich auch zu Werchoturie in Sibirien. Herman sagt hierüber im Jonrn. f. prakt. Chemie von Erdmann Bd. 43, S. 107: »Die Orthit-Krystalle finden sich stets in Begleitung von kleinen, netten, scharf ausgeprägten und stark glän-

zenden Zirconen. Mitunter findet man Orthit-Krystalle mit aufgewachsenen Zirconen.«

Laach ist bisher das einzige Vorkommen von Orthit in vulkanischem Gesteine. Vielleicht wird man ihn in demselben Gestein auch an andern Orten entdecken. G. Rose äufsert sich darüber in einer gütigen brieflichen Mittheilung mit folgenden Worten: »Es ist mir gar nicht unwahrscheinlich, dafs der Orthit auch in den Auswürflingen, den Blökken glasigen Feldspaths, von den Azoren vorkommt. Ich habe schwarze Krystalle darin gesehen, die grofse Aehnlichkeit mit Orthit hatten, aber doch noch zu undeutlich waren, um genau bestimmt werden zu können.«

VI. *Ueber die unterniobsauren Salze; von Heinr. Rose.*

(Schlufs.)

Durch die Lösung des neutralen unterniobsauren Natrons kann man andere neutrale unterniobsaure Salze darstellen. Mit fast allen Basen, ausgenommen mit den Alkalien, giebt die Unterniobsäure unlösliche neutrale Verbindungen, und man erhält sie leicht, wenn man zu der Lösung des neutralen unterniobsauren Natrons das lösliche neutrale Salz einer andern Base und zwar im Uebermaafs hinzufügt. Die Gegenwart des Wassers wirkt nicht störend; das gefällte Salz ist neutral, das heifst, der Sauerstoff der Base ist ein Drittel von dem der Unterniobsäure.

Die Lösung des unterniobsauren Natrons giebt mit den Lösungen von neutralen Salzen der Alkalien stärkere Niederschläge, als die des niobsauren Natrons. Es entsteht da durch ein starker Niederschlag in der Lösung von schwefelsaurem Natron, während durch schwefelsaures Kali keine

und nach längerer Zeit nur eine geringe Fällung erzeugt wird. Ebenso giebt eine Lösung von salpetersaurem Natron sogleich einen starken Niederschlag, während eine von salpetersaurem Kali nur nach längerem Stehen eine Fällung giebt. Chlorkalium und Chlornatrium geben aber sogleich Fällungen.

Unterniobsaures Ammoniumoxyd.

In der Lösung des unterniobsauren Natrons bringen Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak und von Chlorammonium anfangs keine Fällung hervor, wodurch es sich von dem niobsauren, besonders aber von dem tantalsauren Natron unterscheidet. Durch einen Ueberschufs der ammoniakalischen Salze entsteht indessen mit der Zeit ein dicker voluminöser Niederschlag, von welchem aber beim Auswaschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur viel sich wieder auflöst. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser die Lösungen des Chlorbaryums und des salpetersauren Silberoxyds nicht mehr trübte.

Der durch Chlorammonium erzeugte, und bei 100° getrocknete Niederschlag wurde in einem Platinschiff in einem Glasrohr in einem Strome von gut getrockneter atmosphärischer Luft geglüht, und das entwichene Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure geleitet. In der Lösung wurde dasselbe in Ammoniumplatinchlorid und dieses durchs Glühen in Platin verwandelt. Die geglühte Unterniobsäure wurde mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen, worin sie sich zu einem klaren Syrup auflöste, aus welchem durchs Vermischen mit heifsem Wasser die Unterniobsäure sich fällte. In der filtrirten Flüssigkeit wurde das Natron bestimmt.

Aus 1,534 Grm. der Verbindung wurden 1,365 Grm. Unterniobsäure und 0,033 Grm. schwefelsaures Natron so wie 0,213 Grm. Platin erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung ist daher:

		Sauerstoff.
Unterniobsäure	87,61	17,28
Ammoniumoxyd	3,66	1,12
Natron	0,92	0,24
Wasser	7,36	6,54
	99,55.	

Die Verbindung kann als $\dot{N}H^4O + 4\ddot{N}b$ mit 5 Atomen Wasser verbunden betrachtet werden, wenn man annimmt, dafs darin ein Theil des Ammoniumoxyds durch Natron ersetzt ist.

Unterniobsaure Magnesia.

Die Lösung des krystallisirten unterniobsauren Natrons wurde durch eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia gefällt bis kein Niederschlag sich mehr erzeugte. Derselbe war von rein weifser Farbe und senkte sich leicht. Nach dem Auswaschen wurde er bei 100° getrocknet.

2,340 Grm. der Verbindung verloren durchs Glühen 0,399 Grm. Wasser. Von dem geglühten Salze wurden 1,110 Grm. mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen; die geschmolzene Masse wurde mit Wasser behandelt, die ausgewaschene und geglühte Unterniobsäure wog 0,966 Grm.; aus der Lösung wurden 0,416 Grm. geglühte pyrophosphorsaure Magnesia erhalten. Die Zusammensetzung ist daher:

		Sauerstoff.
Unterniobsäure	72,188	14,242
Magnesia	11,126	4,447
Wasser	17,051	15,156
	100,365.	

Das Salz enthält etwas mehr Wasser als die niobsaure Magnesia. Die chemische Formel ist $\dot{M}g + \ddot{N}b$, und das Salz enthält fast $3\frac{1}{2}$ At. Wasser, von welchem vielleicht durch längeres Trocknen bei 100° noch etwas verflüchtigt worden wäre.

Unterniobsaures Silberoxyd.

Mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd giebt die Lösung des krystallisirten unterniobsauren Natrons einen weifsen Niederschlag, der einen Stich ins Gelbliche hat. Schon beim Trocknen über Schwefelsäure fängt derselbe an braun zu werden, durchs Trocknen bei 100° wird er schwarz. Durchs Glühen verlor er 1,986 Proc. Wasser, und nimmt dabei eine graue Farbe an, welche er auch beim Erkalten behält.

1,116 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes wurden nach dem Glühen mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die geschmolzene Masse so lange mit Wasser behandelt, bis das Waschwasser durch Chlorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wurde. Es wurden 0,563 Grm. Unterniobsäure und 0,652 Grm. Chlorsilber erhalten. Die Zusammensetzung des Salzes ist daher:

		Sauerstoff.
Unterniobsäure	50,448	9,953
Silberoxyd	47,312	3,263
Wasser	1,986	1,765
	99,746	

Das unterniobsaure Silberoxyd ist daher $\dot{Ag} + \dddot{N}b$. Ob der geringe Wassergehalt des Salzes, der $\frac{1}{2}$ At. beträgt, durch längeres Trocknen sich verflüchtigt, und ob das Salz wasserfrei zurückbleibt, lasse ich dahin gestellt.

Das geglühte Salz wurde in einem Strome von Wasserstoffgas so lange geglüht, bis die Bildung von Wasser nicht mehr bemerkt werden konnte und kein Gewichtsverlust statt fand. Es dauerte lange bis die Erzeugung des Wassers ganz aufhörte. 1,777 Grm. des geglühten Salzes wogen nach sechsmaligem Glühen 1,716 Grm.; welches Gewicht sich durch ferneres Glühen nicht mehr verminderte. Im wasserfreien Zustand enthält das Salz 48,81 Proc. Silberoxyd, also 3,36 Proc. Sauerstoff in demselben. Der Gewichtsverlust durchs Glühen im Wasserstoffgasstrome betrug 0,061 Grm.; diese Menge des Wassers entspricht 3,43 Proc. Sauerst. Durch die Einwirkung des Wasserstoffgases

war daher fast nur das Silberoxyd, nicht aber die Unterniobsäure reducirt worden.

Unterniobsaures Quecksilberoxydul.

Wird die Lösung des unterniobsauren Natrons mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul im Ueberschufs versetzt, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der gelbgrün wird. Er senkt sich leicht; nach dem Auswaschen nimmt er eine mehr blaugrüne Farbe an. Nach dem Trocknen an der Luft bildet er feste Stücke, mit glasglänzendem Bruche, deren Pulver gelbgrün ist. Durchs Trocknen bei 100° wird die Farbe des Pulvers gelbroth, nicht unähnlich in der Farbe dem fein zerriebenen reinen Quecksilberoxyde.

Das Salz wurde nach dem Trocknen bei 100° durch Salpetersäure zersetzt; in der von der Unterniobsäure getrennten Flüssigkeit wurde das Quecksilberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es wurden aus 1,584 Grm. des Salzes 0,526 Grm. Unterniobsäure und 1,057 Grm. Schwefelquecksilber erhalten. Die Zusammensetzung des Salzes ist daher:

		Sauerstoff.
Unterniobsäure	33,207	6,552
Quecksilberoxydul	59,785	2,297
Wasser (als Verlust)	7,008	6,229
	100,00.	

Die Zusammensetzung des Salzes ist also $\dot{H}g\ddot{N}b + 3\dot{H}$.

2,205 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes wurden in einem Wasserstoffgasstrome geglüht. Es verflüchtigte sich Wasser und Quecksilber und es blieben 0,772 Grm. Unterniobsäure von grauer Farbe oder 34,87 Proc. zurück.

In einer Lösung des unterniobsauren Natrons entsteht durch eine Lösung von *Quecksilberchlorid* anfangs keine Veränderung; mit der Zeit aber bildet sich eine Gallerte, die aber nicht so steif ist, wie die, welche durch niobsaures Natron hervorgebracht wird. Nach längerer Zeit scheidet sich in dieser Gallerte etwas Quecksilberoxyd oder Oxychlorid ab, wie dieſs auch der Fall ist, wenn eine Queck-

silberchloridlösung mit den Natronsalzen von andern Säuren vermischt wird, welche auf nassem Wege nur wie schwache, oder wenigstens nicht wie sehr starke Säuren wirken; aufser den Natronsalzen der Kohlensäure und der Borsäure, die als schwache Säuren die stark alkalische Reaction des Natrons nur wenig mildern können, und welche in der Quecksilberchloridlösung sogleich starke Niederschläge von Oxychlorid hervorbringen, wird selbst durch Lösungen von arseniksaurem Natron, von phosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natron darin nach längerer Zeit ein, wenn auch geringer rothbrauner Niederschlag, erzeugt. Weder in der Lösung des tantalsauren, noch in der des niobsauren Natrons konnte ich durch Quecksilberchlorid eine solche rothbraune Fällung bewirken, was darauf hinzudeuten scheint, dafs Tantalsäure und Niobsäure wenigstens in dieser Hinsicht stärkere Säuren als die Unterniobsäure sind.

Uebrigens unterscheidet sich das tantalsaure Natron sowohl von dem niobsauren, als auch von dem unterniobsauren Natron dadurch, dafs seine Lösung mit Quecksilberchlorid keine Gallerte bildet.

Durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht in der Lösung des unterniobsauren Natrons ein weifser Niederschlag, welcher aber auch durch die freie Säure erzeugt seyn kann, welche eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd immer enthalten mufs. Mit der Zeit aber bildet sich in diesem weifsen Niederschlag auch ein röthlicher.

Unterniobsaures Kupferoxyd.

Durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Uebermaafs erhält man in der Lösung des unterniobsauren Natrons einen Niederschlag von hellgrüner Farbe, der sich ziemlich leicht auswaschen läfst. Lufttrocken bildet er dunkelblaugrüne Stücke mit glasartigem Bruche, deren Pulver eine hellgrüne Farbe hat, welche auch durchs Trocknen bei 100° sich nicht verändert. Durchs Glühen aber wird das Pulver gelbgrau.

0,917 Grm. des lufttrocknen Pulvers verloren bei 100° getrocknet 0,123 Grm., 1,314 Grm. des bei 100° getrockneten Pulvers verloren durchs Glühen 0,131 Grm. Wasser; durchs Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser wurden 0,913 Grm. Unterniobsäure erhalten, welche mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und zuletzt mit Wasser ausgewaschen wurden. Die filtrirte Lösung gab durch Schwefelwasserstoffgas 0,283 Grm. im Wasserstoffgasstrome geglühtes Schwefelkupfer.

Bei einer zweiten Untersuchung hinterliefsen 0,794 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes nach dem Glühen 0,724 Grm. Rückstand, aus welchem 0,554 Grm. Unterniobsäure und 0,171 Grm. Schwefelkupfer erhalten wurden.

Das Resultat der beiden Analysen ist daher folgendes:

	I.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.
Unterniobsäure	69,48	13,708	69,77	13,765
Kupferoxyd	21,53	4,344	21,53	4,344
Wasser	9,96	8,853	8,81	7,831
	100,97		100,11.	

Die Zusammensetzung ist also: $\dot{Cu}\ddot{N}b + 2\dot{H}$.

Unterniobsaures Eisenoxyd.

Um das Verhalten des unterniobsauren Natrons gegen Salze von schwachen Basen kennen zu lernen, wurde die Lösung desselben mit einer Lösung von krystallisirtem Eisenchlorid im Ueberschufs versetzt. Es entstand dadurch eine gelbbraune trübe Flüssigkeit, die stets trübe durchs Filtrum ging, und sich erst durchs Stehen nach langer Zeit in einem verschlossenen Gefäfse klärte. Als nach einem Zeitraum von fast einem Jahre die geklärte Flüssigkeit abfiltrirt, und der Niederschlag ausgewaschen wurde, ging das Waschwasser wiederum ganz trübe durchs Filtrum, und es war daher schwer zu beurtheilen, ob die Verbindung ausgewaschen worden war.

Der Niederschlag hatte nach dem Trocknen eine leberbraune Farbe, und bestand aus Stücken mit glasglänzendem

Bruche; im Pulver hatte er eine etwas hellere Farbe. Nach dem Glühen wurde er schmutziggrün.

Es wurde mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, und nach Behandlung mit Wasser die Unterniobsäure mit heifsem Wasser ausgewaschen. Dieselbe wurde darauf mit Schwefelammonium digerirt, wodurch sie dunkelgrün sich färbte, sodann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, und endlich mit heifsem Wasser ausgewaschen.

1,777 Grm. des lufttrocknen Niederschlags verloren durchs Trocknen bei 100° 0,240 Grm. Die rückständigen 1,537 Grm. wogen nach dem Trocknen bei 100° 1,336 Grm. und gaben 0,958 Grm. Unterniobsäure und 0,407 Grm. Eisenoxyd. Hiernach ist die Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Unterniobsäure	62,33	12,298
Eisenoxyd	26,48	7,935
Wasser	11,12	9,884
	99,93.	

Die Verbindung ist daher $\dddot{F}c^2\dddot{N}b^3$, also basisch-unterniobsaures Eisenoxyd. Durch den Einfluſs des Wassers ist bei der Ausscheidung des neutralen unterniobsauren Eisenoxyds gemeinschaftlich mit demselben noch ein zweites Atom Eisenoxyd aus dem Eisenchlorid gefällt worden.

Gallusgerbsaure Unterniobsäure.

In der Lösung des unterniobsauren Natrons entsteht durch eine frisch bereitete Lösung von Gallusgerbstoff in Wasser von gewöhnlicher Temperatur kein Niederschlag, sondern nur eine gelbe Färbung. Durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach-sauren Reaction erzeugt sich der bekannte oranienrothe Niederschlag von voluminöser Beschaffenheit; er wurde so lange ausgewaschen bis das Waschwasser keine Reaction auf Chlor mehr zeigte, und beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterliefs. Im lufttrocknen Zustand bildete der Niederschlag harte Stücke von dunkelschwarzbrauner Farbe, und von glasigem Bruch. Das Pulver zeigte eine rothbraune Farbe.

Beim Trocknen bei 100° verlor die lufttrockne Substanz 12 Proc. an Gewicht.

Bei der Verbrennung des bei 100° getrockneten Pulvers im Sauerstoffstrome mit Hülfe von Kupferoxyd in einem Platinschiff wurden aus 1,719 Grm. der Verbindung 1,042 Grm. Unterniobsäure, sowie 0,259 Wasser und 1,159 Grm. Kohlensäure erhalten. Bei einer Wiederholung des Versuchs gaben 0,899 Grm der Verbindung 0,546 Grm. Unterniobsäure, 0,146 Grm. Wasser und 0,613 Grm. Kohlensäure. Da indessen das erhaltene Wasser eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure enthielt, so haben diese Bestimmungen des organischen Theils der Verbindung nur einen sehr geringen Werth.

Auch bei diesen Verbrennungen konnte, wie bei den der analogen niobsauren Verbindung die Erscheinung sehr deutlich beobachtet werden, dafs eine plötzliche starke Lichterscheinung in der Verbindung erst dann statt fand, als dieselbe schon eine gelblich weifse Farbe angenommen hatte, als daher der organische Bestandtheil schon ganz oxydirt und verflüchtigt worden war. Mit dieser Lichterscheinung hörte die Erzeugung des Wassers plötzlich auf und mithin auch die der Kohlensäure, was indessen wegen des zuströmenden Sauerstoffgases nicht deutlich wahrgenommen werden konnte.

Es wurde ferner die Lösung des unterniobsauren Natrons mit einer Lösung von reiner *Gallussäure* versetzt. Es entstand auch dadurch kein Niederschlag, aber die Flüssigkeit wurde gelb. Erst durchs Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction entstand ein voluminöser oranienröther Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit blieb schwach-gelblich gefärbt. Der Niederschlag wurde mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keinen Rückstand beim Abdampfen hinterliefs und keine Reaction auf Chlorwasserstoff mehr zeigte. Er schwand beim Trocknen sehr zusammen, bildete dann harte Stücke von kastanienbrauner Farbe, deren Pulver hellbraun war.

Beim Erhitzen des lufttrocknen Pulvers bis zu 100° verlor dasselbe gegen 20 Proc. an Gewicht. Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome mit Hülfe von Kupferoxyd wurden aus 0,929 Grm. der Substanz 0,647 Grm. Unterniobsäure, 0,129 Grm. Wasser und 0,440 Grm. Kohlensäure erhalten. Da aber das erzeugte Wasser Chlorwasserstoffsäure enthielt, so hat auch diese Bestimmung des organischen Bestandtheils keinen bedeutenden Werth. Die starke Lichterscheinung wurde auch hier unter denselben Umständen beobachtet, wie bei der Verbrennung der gallusgerbsauren Verbindung.

Trennung der Tantalsäure von der Unterniobsäure.

Die drei Säuren, die Tantalsäure, die Niobsäure und die Unterniobsäure zeigen in ihren Verbindungen und in ihrem Verhalten gegen Reagentien eine solche Aehnlichkeit, dafs wir im ganzen Gebiete der Chemie keine gröfsere zwischen den Verbindungen anderer Grundstoffe aufzuweisen haben. Die Trennung dieser Säuren von einander ist daher mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden.

Am meisten weicht die Tantalsäure in ihren Eigenschaften von der Unterniobsäure ab; die Niobsäure steht hinsichtlich der Aehnlichkeit zu den beiden anderen Säuren in der Mitte.

Da nun die Niobsäure bis jetzt noch nicht mit Sicherheit in den in der Natur vorkommenden Verbindungen des Niobs und des Tantals gefunden, und nur künstlich dargestellt worden ist, so habe ich auch nur Versuche über die Trennung der Tantalsäure von der Unterniobsäure angestellt.

Von allen Verschiedenheiten, welche die Verbindungen des Tantals und des Niobs zeigen, schienen mir nur folgende drei in dem Verhalten der Säuren dieser Metalle von der Art zu seyn, dafs eine Trennung darauf gegründet werden könnte.

1) Das ungleiche Verhalten der drei Säuren in ihren alkalischen Salzen zu Chlorammonium. Die Tantalsäure

wird aus ihren alkalischen Lösungen am schnellsten, die Unterniobsäure am langsamsten gefällt.

2) Das ungleiche Verhalten der Säuren in den Lösungen ihrer alkalischen Salze gegen Kohlensäuregas. Die Tantalsäure wird durch dasselbe am schnellsten gefällt; ungleich langsamer die Niobsäure; aber am langsamsten die Unterniobsäure.

3) Die verschiedene Löslichkeit der Natronsalze der drei Säuren in einer Lösung von kohlensaurem Natron.

Das tantalsaure Natron ist am schwerlöslichsten in einer Lösung von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron, das niobsaure Natron fast eben so, aber das unterniobsaure Natron ist, namentlich in einer etwas verdünnten Lösung von kohlensauren Natron das am wenigsten schwerlösliche. Eben so ist die frisch gefällte Unterniobsäure, oder vielmehr das durch Kohlensäure aus den alkalischen Lösungen gefällte saure unterniobsaure Natron in einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron auflöslich, während das tantalsaure Natron in einer gleich verdünnten Lösung noch ganz unlöslich ist.

4) Das verschiedene Verhalten der neutralen Natronsalze der drei Säuren beim Erhitzen. Das tantalsaure Natron zerfällt bei einer weit geringeren Hitze in ein saures Salz und in Natronhydrat, als die anderen beiden Natronsalze, namentlich als das unterniobsaure Natron.

Es wurden gewogene Quantitäten von Tantalsäure und Unterniobsäure im Silbertiegel mit Natronhydrat geschmolzen, die geschmolzene Masse wurde mit heifsem Wasser behandelt, und nach dem Aufweichen und Absetzen wurde die Flüssigkeit von den in derselben unlöslichen Natronsalzen abgegossen, und diese in heifsem Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde mit so viel von einer Auflösung von kohlensaurem Natron versetzt, als ohne dafs sie sich trübte hinzufügt werden konnte und darauf mit einer Lösung von Chlorammonium vermischt. Es entstand sogleich ein Niederschlag, der sich aber schwer senkte. Nach 20stündigem

Stehen wurde er filtrirt, und mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen. Es zeigte sich aber, dafs gemeinschaftlich mit dem sauren tantalsauren Ammoniumoxyd der gröfste Theil des unterniobsauren Ammoniumoxyds gefällt worden war. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab nur auf Zusatz von mehr Chlorammonium noch einen Niederschlag. Wenn also wirklich eine Trennung beider Säuren vermittelst Chlorammoniums möglich seyn sollte, so hängt diese von der Menge des Chlorammoniums ab, die zu der Lösung der Natronsalze hinzugefügt wird.

Es wurden von Neuem gewogene Quantitäten beider Säuren mit Natronhydrat geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser so behandelt, dafs die in der Mutterlauge unlöslichen Natronsalze von derselben getrennt und in Wasser aufgelöst werden konnten. Zur Lösung wurde so viel von der Mutterlauge hinzugefügt, als dieselbe ohne sich zu trüben aufnehmen konnte, und darauf ein Strom von Kohlensäuregas durch die Lösung geleitet. Da dieselbe freies Natron enthielt, so dauerte es wohl 12 Stunden, ehe eine Fällung sich zeigte. Der Strom des Gases wurde darauf sogleich unterbrochen. Nachdem aber der Niederschlag sich abgesetzt hatte, erzeugte sich in der filtrirten Flüssigkeit keine fernere Trübung durch Kohlensäuregas; aber auch nicht mit Schwefelsäure, und es fand sich, dafs die ganze Menge der Unterniobsäure gemeinschaftlich mit der Tantalsäure sich abgeschieden hatte, während die Lösung des unterniobsauren Natrons allein sich erst nach weit längerer Zeit durch Kohlensäuregas würde getrübt haben.

Der feuchte Niederschlag der sauren Natronsalze wurde mit dem übrig gebliebenen Theil der natronhaltigen Mutterlauge übergossen, und nachdem diese noch mit vielem Wasser verdünnt worden war, eine halbe Stunde hindurch bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Absetzen des Ungelösten, wurde letzteres nach der Trennung der Flüssigkeit mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, und dieſs so oft wiederholt, bis in der abfiltrir-

ten Flüssigkeit durch Schwefelsäure kein Niederschlag mehr entstand. Es war um dieſs zu erreichen, ein mehrmaliges Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron nöthig.

Die ungelöste Tantalsäure wurde nach dem Auswaschen vermittelst heiſsen Wassers mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, um die Tantalsäure rein vom Natron zu erhalten. — Die sämmtlichen von der Tantalsäure getrennten alkalischen Flüssigkeiten wurden mit Schwefelsäure übersättigt, und die Unterniobsäure durchs Kochen gefällt.

Es hatte beim Schmelzen des Gemenges der Säuren mit Natronhydrat ein kleiner Verlust durch Stäuben stattgefunden.

Es waren 1,076 Grm. Unterniobsäure und 0,954 Grm. Tantalsäure angewandt worden.

Es wurden wieder erhalten 1,072 Grm. Unterniobsäure und 0,893 Grm. Tantalsäure. Ich bin der Meinung, daſs wenn die Behandlung der Tantalsäure mit kohlensaurem Natron noch öfterer wiederholt worden wäre, das Resultat ein genaues gewesen wäre. Jedenfalls scheint auf diesem Wege eine Trennung möglich zu seyn.

VII. *Ueber ein einfaches, schärfer messendes Atmometer; von Dr. A. Mühry in Göttingen.*

Es ist besonders die genauere Vergleichung der Klimate und der hiermit hervortretenden grofsen Unterschiede der Länder und Orte (aber auch der Jahreszeiten) in Hinsicht auf die Evaporations-Kraft, welche das Verlangen erregt, neben dem Psychrometer (oder Vaporimeter, das jedoch für die Bestimmung der Dampfmenge und des Saturationszustandes in seinem Werthe und seiner Brauchbarkeit völlig anerkannt bleiben soll), auch *ein Instrument* zu besitzen, *das die Evaporations-Kraft direct aus der Menge des verdunsteten Wassers mifst, und zwar in einer gewissen kürzeren Zeit und auf schärfere Weise*, als die bisher verwendeten Atmometer zu thun vermochten. Die Beschreibung eines solchen wird man weiterhin finden [1]).

1) Ueber die klimatologische Bedeutung desselben ist zu verweisen auf A. Mühry's »Allg. geograph. Meteorologie« 1860, S. 140 und Note 18 und 19, wo aber eine nähere Beschreibung nicht gegeben ist; diese wird hier nachgeholt. — Es ist zwar kaum zu erwarten, dafs auch an nahegelegenen Orten erhebliche Unterschiede in der Evaporation sich ergäben; jedoch giebt es im mittleren Europa manche Orte, die der Untersuchung und Vergleichung in dieser Hinsicht werth sind, sowohl wegen der Folgen für die Vegetation, wie für das Menschenwohl. Ohne Zweifel sind bedeutende Unterschiede zu erwarten in hochgelegenen Orten, aber auch schon z. B. in Ungarn im Vergleich mit dem Küstenstriche Deutschlands, Hollands u. s. w., worauf schon Wahlenberg (*Flora Carpath. princ.* 1814) geführt wurde, und die auffallende »Trockenheit« in Ungarn im Sommer ist erklärlich, weil dann, der südliche Theil wenigstens, schon in die äufsersten Gränzen des subtropischen Gürtels aufgenommen zu denken ist, der Steppe sich nähernd. Freilich den stärksten Contrast würde man erst in wirklich dampfarmen und zugleich heifsen Klimaten finden, vor Allem in der Sahara. Daher ist das Mikro-Atmometer der Heuglin'schen Expedition mit guter Berechtigung emphohlen worden (S. Rathschläge und Fragen an die M. d. Th. m. H. E. nach Inner-Afrika, 1861, S. 19) und in diesem Umstande liegt einer der Beweggründe, welche veranlafsten, über diefs (nicht grofsen Anspruch machende) Instrument, hier nähere Mittheilung oder Rechenschaft zu geben.

Unter den früheren Atmometern, welche überhaupt nur selten gebraucht sind und nur wenige vergleichbare Angaben geliefert haben, findet sich keins, soviel dem Verfasser bekannt ist, welches das Princip, durch Reduction der Fläche (oder Verjüngung) zu messen, wie es doch in den Regenmessern längst benutzt ist, auch für die Verdunstung angewendet hätte. Indessen findet sich ein Vorschlag mit der Zeichnung eines auf jenes Princip gegründeten Instruments im Lond. und Edinb. philosoph. Magaz. 1852, von Newman, aber nur als eine bloſse Idee, welche auf keine Erfahrung gestützt ist, und keine weitere Ausführung erhalten hat, auch in der dort angegebenen Gestalt völlig unbrauchbar ist. Als der Verfasser der hier vorliegenden Mittheilung nach einem geeigneten, feiner messenden Atmometer suchte (und die Wägung dabei anzuwenden, schon aufgegeben hatte), war es jedoch jene flüchtige, unvollkommne Andeutung J. Newman's, welche ihn zuerst *die* Möglichkeit der Ausführung erkennen lieſs. Dann haben mehrjährige Versuche und regelmäſsige Beobachtungen ihm die hier vorgelegte Construction allmählich und bis zu einem gewissen befriedigenden Grade ergeben.

Man sieht das Instrument in Fig. 15, Taf. II abgebildet.

a, ist das Schälchen in welchem das Wasser der Verdunstung ausgesetzt wird, (*Evaporator*); der Durchmesser 5,6 Centimeter, die Höhe 3 Centimeter; die Marklinie, d. i. das Zeichen für die Höhe des Wasserspiegels bei jeder Aufstellung, ist 1 Centimeter vom Rande entfernt.

b, die Scale, an welcher der Wasserstand in der kleinen Röhre gemessen wird, nämlich zuerst vor dem Aufstellen des Wassers in dem Evaporator und dann nach dem Herunterlassen desselben nach einer gewissen Zeit.

c, die gröſsere Röhre, im Durchmesser 2,6 Centimeter; in die Oeffnung wird Luft von oben eingetrieben, wodurch das Wasser die kleine Röhre aufwärts in den Evaporator bis zur Marklinie gedrängt wird;

durch den luftdichten Verschluſs der Schraube bei *c*, wird es sicher in der Höhe erhalten.

d, die Luftspritze, um die Luft einzupressen.

Da bei diesem Exemplar das Kaliber der *beiden* Röhren sich verhält zum Kaliber des Evaporometers wie 1 : 6,1, so wird auch um ebensoviel die Höhe des durch Verdunstung verloren gegangenen Wassers *vergröſsert* gemessen; dieſs Verhältniſs kann geringe Verschiedenheit bei den Exemplaren erfahren, in Folge der Unmöglichkeit völlig exacter Arbeit und namentlich der Kalibrirung von Glas-Röhren, und ist deshalb bei jedem einzelnen zu bestimmen und anzugeben. Aber im Allgemeinen sind alle hier gewählten Gröſsen und Verhältnisse aus der Erfahrung (nach zweijährigen Versuchen und regelmäſsigem Beobachten auf dem hiesigen physikalischen Institute, in Verbindung mit den übrigen meteorologischen Wahrnehmungen) hervorgegangen. Das ganze Instrument ist etwa nur 20 Centimeter hoch; es ist leicht transportabel und darauf berechnet, auch auf Reisen und in kurzen Zeiträumen in schärferer Weise die Evaporations-Kraft an einem Orte zu messen.

Die Handhabung ist einfach, und Uebung wird leicht darin erworben. Das Eintreiben der Luft kann auch nöthigenfalls durch Einblasen mit dem Munde geschehen. Im Winter dem Frost ausgesetzt ist doch nie das Glas gesprungen, obgleich Eis das ganze Innere erfüllte. Im Sommer bildet sich am Boden unfehlbar die Priestley'sche grüne Materie, ist aber mit Salzsäure leicht zu entfernen. Man wird beim Ablesen der Scale finden, daſs nach Herunterlassen des Wasserspiegels sehr bald ein ruhiger Stand in der kleinen Röhre eintritt, der die Bestimmung der Höhe gestattet; noch mehr aber kann man das exacte Messen sichern, wenn man ein für allemal am Instrumente bestimmt den Unterschied des Standes in der Röhre *vor* Aufstellung des Wasserspiegels und zur Zeit *nach* dem Herunterlassen, der einige Millimeter beträgt. Im Allgemeinen wird bei den Beobachtungen angenommen, wie beim Psychrometer, Schutz vor der Sonne und vor dem Winde.

So wird hier ein nützlich und brauchbar gefundenes Instrument, dafs vielleicht passend *Mikro-Atmometer* zu nennen ist, zu etwaiger Beurtheilung und Benutzung dargeboten.

VIII. *Verfahren für photographische Abdrücke; von F. A. Oppenheim.*

Der Gedanke, Abdrücke nach Art des negativen Verfahrens darzustellen ist nicht neu. Ich habe davon — und Andere zweifelsohne vor mir — schon in Mittheilungen Erwähnung gemacht, die ich im Jahre 1852 oder 53 in dem Französischen Journal »*la Lumière*« veröffentlichte. Seit der Zeit habe ich zwar öfters derartige Abdrücke gemacht, bin aber stets davon wieder zurückgekommen, weil sie nicht so kräftig wurden, als die mit dem gewöhnlichen Verfahren gemachten Abdrücke. Diefs ist auch ohne Zweifel der Grund, weshalb ein solches Verfahren in der Praxis keinen Eingang gefunden, da in allen anderen Beziehungen die Vortheile desselben nicht zu verkennen sind.

In neuerer Zeit ist es mir gelungen, diese Abdrücke so darzustellen, dafs sie ebenso kräftig sind als die gewöhnlichen, indem ich von dem Punkte ausging: dafs die photogenischen Substanzen möglichst nur auf der Oberfläche des Papiers vorhanden seyn müssen, nicht aber in dessen Masse eindringen sollen. Diefs Letzte ist gerade das Wesentliche, um ein negatives Bild auf Papier darzustellen, weil diefs durch Transparenz gesehen zur Geltung kommt, ist aber das Schädliche für den positiven Abdruck, der nicht mit durchscheinendem, sondern mit auffallendem Licht gesehen wird.

A. Folgendes ist das Verfahren:

I. Man bereitet saure Molken (durch Behandlung der

erwärmten Milch mit Weinsteinsäure, Abgiefsen des Klaren durch ein Tuch, Abklären mit Eiweifs, Kochen und Filtriren durch Papier).

. Zu den Molken, wenn sie kalt geworden, löst man 5 Proc. (nach dem Volumen) Iodkalium auf; filtrirt alsdann nochmals durch Papier. Diese Molken filtriren sich so leicht wie Wasser. Andererseits bereitet man Albumin (durch Schlagen des Eiweifses zu Schnee, Ruhenlassen, Abgiefsen des Klaren). Albumin und Molken werden zu gleichen Volum-Theilen gemischt.

Das Verhältnifs von Albumin und Molken kann man beliebig verändern; indem man auf 100 Unzen (Volumen) Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ Unzen Iodkalium beibehält.

Aufser dem Iodkalium habe ich noch etwa den 16 ten Theil seines Gewichtes Cyan-Kalium hinzugefügt, was ich indefs nicht weiter für nöthig halte.

Das Albumin verliert durch die Mischung mit den Molken etwas von seiner Klarheit, was aber den folgenden Operationen nicht schadet.

Auf dieser Flüssigkeit läfst man die Papiere etwa eine halbe Minute liegen, und hängt sie zum Trocknen auf. Sie halten sich nicht nur lange Zeit, sondern gewinnen an Eigenschaften.

II. Ein solches Papier, wohl getrocknet, legt man auf eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu 5 Proc., ohne Zusatz von Essigsäure. Ich betone diefs, weil gerade die Essigsäure, deren Zusatz so nützlich ist, um Negative auf Papier darzustellen, hier nicht nur entbehrlich, sondern schädlich ist, weil sie das Eindringen des Silbers in die Masse des Papiers erleichtert, und in Folge dessen ein Bild herbeiführt, das durch Transparenz kräftig, mit auffallendem Licht gesehen, aber matt erscheint.

Auf der Silberlösung läfst man das Papier eine Minute schwimmen, legt es dann, ebenfalls nur mit der einen Seite in eine Schale, die nur wenig destillirtes Wasser zu enthalten braucht, läfst es daselbst eine Minute und taucht es dann in eine Schale mit vielem destillirtem Wasser, wo-

selbst es fünf Minuten bleibt. Inzwischen präparirt man andere Papiere und bringt sie in dasselbe Wasser zu dem ersten Papier.

Das erste destillirte Wasser wechselt man nach 3 bis 4 Papieren; das zweite dient zu mehren Papieren.

Diefs *doppelte* Waschen hat folgenden Zweck: das Albumin ist nicht vollständig coagulirt; taucht man das Papier nach dem Silberbad mit beiden Seiten in destillirtes Wasser, so löst sich darin etwas Albumin, das in Gegenwart des abgewaschenen salpetersauren Silberoxydes einen reichlichen wolkigen Niederschlag erzeugt, und die Reinheit des Abdrucks, namentlich des Rückens compromittirt. Andererseits ist es nicht genügend das Papier nur auf einer Seite zu waschen, weil es sich dann nicht bis zum folgenden Tage conservirt.

Das Albumin in dem Papier vollständig zu coaguliren, ist mir nur durch die Behandlung mit Silber gelungen. Die gewöhnlichen Mittel, wie Alkohol oder Hitze, erzielen es nicht. Ein einfacher Versuch beweist diefs.

1) Man nehme einen Streifen Papier, der mit Albumin und Chlornatrium (oder Iodkalium) imprägnirt ist, und lege denselben mit der albuminirten Seite auf eine Silberlösung von 5 Proc. eine Minute lang; man bringe denselben dann in destillirtes Wasser; die Trübung durch die Reaction des Albumin auf das salpetersaure Silberoxyd wird sich zeigen.
2) Man plätte einen solchen Streifen mit einem glühenden Stahl oder tauche ihn Stunden lang in Alkohol und verfahre im Uebrigen wie bei 1), so ergiebt sich dasselbe Resultat.
3) Man lasse einen solchen Streifen 4 Minuten lang auf der Silberlösung zu 5 Proc. liegen; oder
4) Tauche ihn in eine noch schwächere Silberlösung z. B. zu 2 Proc. nur einige Sekunden mit beiden Seiten ein, bringe ihn dann ins Wasser: so erfolgt in beiden Fällen keine Trübung.

Ich schliefse daraus, dafs die Silberlösung das Albumin

in dem Papier mit Leichtigkeit coagulirt (Alkohol und Wärme aber nicht). In dem Fall ad 1 geschah dieſs nicht, weil das Albumin in die Masse des Papiers gedrungen, bei der Berührung mit der Silberlösung an seiner Oberfläche zu coaguliren anfängt und dadurch noch das Eindringen der Silberlösung erschwert, so daſs nur ein längerer Aufenthalt auf der Silberlösung (ad 3) alles im Papier befindliche Albumin coagulirt. Zu dem vierten Fall geschah dieſs so schnell, weil die Silberlösung ungehindert auch von der Rückseite ins Papier eindringen konnte. — Ich fahre nun in der Beschreibung des Verfahrens fort:

Ist das Papier ausgewaschen, so wird es zwischen Fliefspapier getrocknet oder auch aufgehängt. Das Auswaschen ist nothwendig, wenn sich das Papier bis zum folgenden Tage conserviren soll.

Die Silberlösung klärt man durch Kaolin, und nach längerem Gebrauch ergänzt man den Verlust an Silbersalz.

III. Die Exposition im Copirrahmen erfolgt wie gewöhnlich, nur daſs sie überaus kurze Zeit dauert. Das directe Sonnenlicht muſs ganz vermieden werden, weil es zu schnell wirkt. Eine genaue Angabe der Expositionszeit kann nicht angegeben werden, da es sich nur um Sekunden handelt und das zerstreute Licht, so wie die Beschaffenheit der Negativen so wechselnd sind. Ich kann in dieser Beziehung im Allgemeinen nur folgende Anhaltpunkte geben.

1) Sind in dem Negativen die Gegensätze zwischen Licht und Schatten von der gewünschten Kraft, so muſs das Papier, wenn man es aus dem Copirrahmen nimmt, entweder noch gar keine Zeichnung zeigen (nur der etwa überstehende Rand des Papiers muſs sich dunkler markiren), oder doch höchstens nur eine schwache Spur an den durchsichtigsten Stellen.

2) Leidet das Negative an einem zu starken Gegensatz zwischen Licht und Schatten, so daſs die dunklen Partien ganz durchsichtig, die hellen überaus undurch-

sichtig sind, so mufs die Zeichnung auf dem Papier bereits sichtbar werden.

3) Leidet das Negative an zu wenig Gegensatz, und ist es dann entweder *a* im Ganzen sehr undurchsichtig, oder *b* im Ganzen sehr durchsichtig: so wird die Exposition bei Beiden, natürlich verhältnifsmäfsig, noch verkürzt, so dafs in beiden Fällen noch keine Spur der Zeichnung zu sehen ist. Im Fall ad *b* wird man diefs nur erreichen, wenn man unter das Negative noch einen oder mehre Bogen weifses Papier legt.

Mit diesen Andeutungen wird der Photograph nach den ersten Versuchen über die Expositionszeit ins Klare kommen. Ich will beispielsweise anführen, dafs eine sehr undurchsichtige Platte, die in directem Sonnenlicht eine Stunde zum Copiren erforderte, an einem mäfsig hellen Tage dem zerstreuten Licht ausgesetzt, 10 Sekunden als richtige Expositionszeit für diefs Verfahren ergab, eine Platte von gewöhnlicher Durchsichtigkeit etwa 2 Sekunden. Ich bin bisher nicht dazu gekommen, viele vergleichende Versuche anzustellen.

IV. Das Bild wird alsdann durch Gallussäure mit Zusatz von etwas salpetersaurem Silberoxyd und Essigsäure hervorgerufen.

Man benutzt dazu das Wasser, worin die Papiere nach dem Silberbade ausgewaschen wurden. Diefs Wasser wird zuvor, um die durch Albumin und Silber entstandene Trübung zu beseitigen, mit Kaolin behandelt und filtrirt. Das Verhältnifs, in dem man Gallussäure, Essigsäure und salpetersaures Silberoxyd anwendet, ist nicht wesentlich. Die Photographen, die sich damit beschäftigt haben, Negative auf Papier darzustellen, werden hier ohne ängstliches Abwägen diese Reagentien in richtigem Maafse anwenden. Für diejenigen, die mit einem derartigen Verfahren nicht vertraut sind, will ich die folgenden Verhältnisse als zweckentsprechend angeben, ohne damit sagen zu wollen, dafs sie wesentlich sind.

100 Unzen (Volum.) des silberhaltigen Wassers, 25 Gran

Gallussäure, 6 Grm., etwa den sechsten Theil einer Unze (Vol.) einer 15procentigen Silberlösung und 5 Grm. Essigsäure.

Die Gallussäure braucht nicht vorher gelöst und filtrirt zu werden; man kann sie sogleich in die Schale mit silberhaltigem Wasser thun, ebenso die Essigsäure und das Silber; man mischt mit einem Pinsel (der selbstverständlich nicht mit Draht befestigt seyn darf) bis die Gallussäure vollständig gelöst ist. Die Flüssigkeit mufs, wenn man mehre Bilder zugleich hervorrufen will, reichlich seyn. Bis man die Gewohnheit erlangt hat, thut man wohl, nicht mehr als zwei Bilder zusammen in die Schale zu bringen, weil durch das Zusammenhaften der Papiere Flecke entstehen können. Man benutzt dieselbe Flüssigkeit so lange, als sie nicht sehr getrübt ist. Man läfst das Bild in dieser Lösung so lange, bis es die gewünschte Kraft hat; macht es aber nicht überkräftig, wie bei dem gewöhnlichen Copirverfahren, weil es durch das Fixiren nur sehr wenig reducirt wird. Man unterbricht das Hervorrufen durch ein paarmaliges Auswachen in gewöhnlichem Wasser.

Das Hervorrufen läfst sich durch Verstärkung der Gallussäure und des Silbers, so wie durch Erwärmung der Flüssigkeit sehr beschleunigen.

V. Man fixirt bei Tageslicht in einer starken Lösung von unterschwefligsaurem Natron (etwa 20 Proc.). Das Bild ist fixirt, sobald der entschieden gelbe Ton des Iodsilbers verschwunden und weifs geworden.

VI. Häufiges Auswaschen in Wasser.

Der Ton des Abdrucks ist ein schönes Sepia-Braun; wenn die angegebenen Andeutungen befolgt sind. An dem Abdruck, wie er schliefslich ist, hat man zugleich die Prüfung, ob das Verfahren richtig befolgt ist. Ist nämlich der Abdruck ohne Kraft, fehlt es an Gegensatz zwischen Licht und Schatten, während er mit durchfallendem Licht gesehen kräftig ist, hat er endlich einen häfslich röthlichen Ton; so ist die Exposition zu lange gewesen. Eine ähnliche Erscheinung erfolgt auch, wenn die Silberlösung durch langen

Gebrauch zu sehr erschöpft ist. Kommt das Bild beim Hervorrufen nur in einzelnen Theilen, so war die Exposition zu kurz.

Will man statt des Sepia-Tones einen neutraleren, so läfst man das Bild in der Gallussäure etwas kräftiger werden, und bringt es nach dem Auswaschen in eine neutral gemachte Gold-Chlorid-Lösung, worin das Bild nach verschiedenen Uebergängen einen Bleistift-Ton annimmt. Dadurch kann man auch solche Abdrücke noch nutzbar machen, die in Folge einer zu langen Exposition wohl noch nicht die Kraft verloren, aber einen zu rothen Ton erhalten haben.

Ein solcher Abdruck hat schliefslich einen Theil des Albumins und damit einen Theil seines Glanzes verloren. Ist es um die glänzende Eigenschaft des Albumins zu thun, so läfst sich diefs hinterher durch Wachsen oder Firnissen bewirken, wie diefs in der Praxis vielfach geschieht. Man kann aber auch durch folgende Modification das gesammte Albumin im Papier und damit dessen Glanz unversehrt erhalten, worauf ich indefs keinen Werth legen möchte. Zu dem Ende läfst man

B sub II das Papier auf der 5procentigen Silberlösung 4 Minuten liegen. Man würde dasselbe erreichen durch Untertauchen des Papiers ins Silber; dadurch aber würde hinterher sich ein Niederschlag auf dem Rücken bilden.

sub IV legt man den Abdruck nur mit der Bildseite auf die Gallussäure.

Die Wirkungen des längeren Aufenthaltes auf dem Silberbade sind: 1) dafs das Albumin vollständig coagulirt und sich in den späteren Behandlungen unversehrt erhält; 2) dafs das Papier etwas weniger empfindlich und die Exposition um eine Kleinigkeit verlängert werden mufs; 3) dafs der schliefsliche Ton des Abdrucks vom braunen Sepia zum Grünlich-braunen wird, wenn die Exposition zu kurz war.

C. Man kann endlich das Albumin ganz bei Seite lassen und die Papiere im Uebrigen, wie sub I angegeben,

präpariren, indem man den Molken nur $2\frac{1}{2}$ Proc. nach dem Volumen Iodkalium zugefügt.

Das Verhältnifs zwischen einem solchen Abdruck sub *C* und den anderen ist ähnlich wie bei dem gewöhnlichen Copir-Verfahren zwischen nicht-albuminirtem und albuminirtem Papier.

Die Vortheile der vorstehenden Verfahrungsweisen sind:

1) dafs man an dem trübsten Wintertage mehre hundert Abdrücke von einem Negativen machen kann, von dem das gewöhnliche Verfahren kaum *einen* Abdruck liefern würde.
2) dafs man von fehlerhaften Negativen noch gute Abdrücke darstellen kann.
3) Geringer Verbrauch von Silbersalz und für die Regel gar kein Gold-Salz.
4) Was die Dauerhaftigkeit der Abdrücke betrifft, so erscheint diese sehr gesichert.

Ich kann dafür auch die Erfahrung anführen, indem ich im Jahre 1854 derartige Abdrücke mit dem Unterschied gemacht habe, dafs ich mich einer Lösung von 1 Th. Silber, 2 Th. Essigsäure und 10 Th. Wasser bediente. Diese Abdrücke haben sich bis heute unverändert erhalten. Wenn jetzt in der Silberlösung die Essigsäure fehlt, so kann diefs die Dauerhaftigkeit des Abdrucks schwerlich vermindern. Eine gleiche Bestätigung giebt eine grofse Anzahl negativer Papierbilder, die ich noch früher auf ähnliche Weise dargestellt habe, und die unversehrt geblieben sind.

Ich will indefs noch bemerken, dafs bei jenen Abdrücken aus dem Jahre 1854 das Albumin in geringerem Verhältnifs zu den Molken war. Während daher diese Erfahrung die Dauerhaftigkeit der Abdrücke nach dem Verfahren sub *A* und *C* bestätigt, wage ich nicht *a priori* zu behaupten, dafs die Anwesenheit einer so grofsen Menge Albumin keine nachtheiligen Folgen auf den Bestand des Abdruckes haben könne.

Ich mache schliefslich darauf aufmerksam, dafs bei diesem Verfahren 1) eine besondere Reinlichkeit erforderlich

ist, dafs namentlich die Silberlösung gut filtrirt seyn mufs und 2) dafs die Papiere wegen der grofsen Empfindlichkeit des Iodsilbers sehr wohl vor photogenischen Lichtstrahlen geschützt werden müssen.

Dresden, 10. Mai 1861.

IX. *Ueber das Tönen der die Elektricität leitenden Kupferdrähte in einem kleinen elektromagnetischen Rotationsapparat; von G. Mofs.*

Als Nachtrag zu einer Vorlesung über die mannigfaltigen Systeme elektromagnetischer Bewegungsapparate und deren Gesetze, in der naturwissenschaftlichen Gesellschaft hierselbst gehalten, fertigte ich einen kleinen Rotationsapparat an, welcher durch die Inclination und Declination des Erdmagnetismus in Bewegung gesetzt wird.

Fig. 13, Taf. II zeigt das kleine leicht zu fabricirende Instrument in ungefähr $\frac{2}{5}$ der natürlichen Gröfse. Auf einem hölzernen Gestell *a*, welches bei *b* um eine Axe drehbar ist, sind zwei ebenfalls hölzerne Säulchen geschraubt. In jedes dieser Säulchen ist oben eine Messingschraube *d* geschraubt und in deren Centrum bei *e* ein feines Loch gebohrt, worauf auf die Weise der Uhrmacher ein Theil der Schraube zwischen *e* und dem Säulchen fortgefeilt ist. Die Schraube hat nun die Form *de* (Fig. 14, Taf. II) und dient als sehr wenig Reibung veranlassendes Lager für die Axe des kleinen Elektromagnets *c c'*, deren sehr dünne Enden in den feinen Löchern der Schraube ruhen.

Das dickere Mittelstück der Axe ist etwas konisch gedreht, so dafs der Elektromagnet *c c'*, welcher mittelst Durchbohrung in seinem Schwerpunkt darauf pafst, durch einen kleinen Ruck nach der einen Seite beweglich wird und durch einen solchen nach der entgegengesetzten Seite

wieder festgestellt werden kann. Hierdurch kann man den Stand des Elektromagnets zum Commutator reguliren.

Um den Elektromagnet ist eine Lage durch Seide isolirten Kupferdrahts von beiläufig $\frac{3}{4}$ Millimeter Dicke gewickelt, dessen Enden *hh* auf die beiden Theile des Commutators *g* drücken. Dieser Commutator besteht einfach aus einem kleinen Stückchen trocknen Holzes, welches auf die Axe gesteckt ist und um welches man ein Messingbändchen legt; letzteres ist darauf an den gegenüberstehenden Seiten, nach der Länge, mit einer feinen Säge durchschnitten und also in zwei gleiche Stücke getheilt.

Die durch die Säge verursachten Einschnitte werden mit Fischbein ausgefüllt und das Ganze durch zwei Elfenbeinrändchen zusammengehalten. Der Commutator hat nun die Dicke einer gewöhnlichen Bleifeder und sieht auf der Hälfte durchgeschnitten aus, wie Fig. 14, Taf. II. Es ist deutlich, dafs die beiden halbrunden Messingstückchen des Commutators durch die Verbindung mit *hh'* die eigentlichen Enden der Drahtspirale des Elektromagnetes *cc'*, sind. Die beiden Kupferdrähte *ii'*, von derselben Dicke, wie der des Elektromagnets, gehen durch zwei in dem Brettchen *p* gebohrte Löcher und tauchen mit ihren unteren Enden jedes in eine mit Quecksilber gefüllte Rinne *k* und *l*. An der Oberseite sind sie rechtwinklig umgebogen und schleifen dort mit ihren Enden federnd auf dem Commutator *g*.

Die Poldrähte eines Grove'- oder Bunsen'schen galvanischen Elements wurden nun bei *k* und *l* in die Quecksilberrinnen gesteckt und der Elektromagnet durch horizontale Drehung bei *b* in den magnetischen Meridian gestellt. Steht der Elektromagnet wie in der Figur angegeben, d. i. ungefähr in dem magnetischen Inclinationsstand, so ist der Draht *i* eben auf den oberen Theil des Commutators angekommen und der Strom tritt bei *c'* in die Spiralwindungen, so, dafs an dieser Seite der Nordpol entsteht. Dieser sucht durch die anziehende Kraft der Erde seinen gewöhnlichen Stand einzunehmen, bis er da angelangt, wo zuerst *c* sich befand. In diesem Augenblick geht der Draht *i* auf

X. *Ueber die Messung der Gehörweite und die Ungleichheit derselben für das rechte und linke Ohr; von E. Knorr.*

Der um die Wissenschaft schon so vielfach und so hoch verdiente Hr. Prof. Fechner hat in diesen Annalen eine Mittheilung gemacht, »über die Verschiedenheit der Schärfe des Gehörs auf dem rechten und linken Ohr«, welche mir eine Arbeit ins Gedächtnifs zurückrief, die ich aufserdem wohl gänzlich vergessen haben würde. Es sind jetzt schon 18 Jahre her, dafs ich Veranlassung fand, mich nach einer Methode umzusehen, die geeignet wäre, die Schärfe des Gehörs bei verschiedenen Individuen zu messen, um eine möglichst angenäherte Vergleichung in Zahlen zu erhalten, und die besonders auch für Reisende brauchbar wäre. Die Versuche, welche ich anstellte um die sich hierzu darbietenden Ideen zu prüfen, gewährten mir Resultate, auf welche ich unter andern folgende Schlüsse gründen zu dürfen mich für berechtigt hielt.

1. Versteht man unter »*Ohr-Axe*« eine nach beiden Seiten hin unbegränzte gerade Linie, welche man sich durch den Mittelpunkt der Oeffnung des rechten und den der Oeffnung des linken Ohrs gezogen denkt, und unter »*Gehörlinie*« eine gerade Linie von einem dieser Mittelpunkte nach dem Ort hingezogen, wo der gehörte Schall erzeugt wird, so ist in der Richtung der Ohraxe die Schärfe des Gehörs am gröfsten. Fällt die Gehörlinie nicht mit der Ohraxe zusammen, so hängt die Schärfe des Gehörs nicht nur von dem Winkel ab, den die Gehörlinie mit der Ohraxe bildet, sondern auch von der Lage der Gehörlinie im Raume, d. h. diese Schärfe ist verschieden, je nachdem die Gehörlinie oberhalb oder unterhalb der Ohraxe, nach dem Gesicht oder nach dem Hinterkopfe zu liegt.

2. Bei ein und demselben Individuum wechselt die Schärfe des Gehörs etwas im Laufe des Tages, und ist namentlich am Morgen gröfser als nach dem Mittagessen.

3. Die Schärfe des Gehörs ist selten auf beiden Ohren gleich, sondern öfter auf *dem rechten Ohr gröfser als auf dem linken.*

Ich habe inzwischen keinen dieser drei Schlüsse als so fest begründet angesehen, dafs er nicht noch der weiteren Prüfung bedürfte, die ich jedoch nicht selbst unternahm, weil das Ganze auf das mir fremde Gebiet der Physiologie hinüberführt, und es sich für mich nur wesentlich um die Untersuchungsmethode selbst handelte; es bleibt daher hier auch dahingestellt, ob die oben gegebene Bestimmung der Gehöraxe nicht dergestalt modificirt werden müsse, dafs für jedes Ohr eine besondere Axe anzunehmen ist, so dafs diese beiden Axen nicht in eine gerade Linie fallen.

Was nun zunächst den 3. Satz anbelangt, so findet sich derselbe im geraden Widerspruch mit dem von Hrn. Prof. Fechner gefundenen Resultate, dafs die Mehrzahl der Personen auf dem linken Ohr besser als auf dem rechten höre. Ich finde in meinen Notizen nicht mehr die Angabe vor, wieviel Personen ich untersuchte und welche Gehörweiten sich für dieselben ergaben, aber die Zahl dieser Personen betrug jedenfalls noch nicht die Hälfte der von Hrn. Fechner untersuchten, weshalb ich denn auch gern das von diesem Gelehrten gefundene Resultat als das besser begründete anerkenne. Eigenthümlich bleibt es inzwischen doch, dafs es mir gerade beschieden zu seyn scheint auf Ausnahmsfälle zu stofsen, denn nachdem ich durch Hrn. Prof. Fechner's Mittheilung wieder an meine frühere Arbeit erinnert worden war, habe ich Gelegenheit genommen, 17 verschiedene Personen hinsichtlich der Schärfe des Gehörs für das rechte und linke Ohr nach meiner Methode zu untersuchen, wobei sich dann folgendes Resultat herausstellte:

6 Personen hörten auf dem linken Ohr entschieden besser als auf dem rechten,

10 Personen besser auf dem rechten als auf dem linken; bei 1 Person konnte die Schärfe des Gehörs auf beiden

Ohren als gleich angesehen werden, doch stellte sich streng genommen auch bei dieser ein kleiner Unterschied zu Gunsten des rechten Ohrs heraus. (Gehörweite: rechts 53", links 52" Par. Maafs.)

Ob die Verschiedenheit zwischen Hrn. Fechner's und meiner Methode einen Einfluſs auf das Resultat üben könne, darüber habe ich keine Versuche anstellen können, weil ich jetzt weder im Besitz eines Schallpendels, noch auch eines stark schlagenden Sekundenzählers oder einer solchen Uhr bin, welche den Schallpendel ersetzen könnte. Auch ist es mir, bevor ich Hrn. Prof. Fechner's Mittheilung gelesen, durchaus nicht in den Sinn gekommen, mich zu dem höhern wissenschaftlichen Standpunkt dieses Gelehrten zu erheben, und in der Ungleichheit des Gehörs auf dem rechten und linken Ohr etwas Physiologisches zu suchen, indem ich darin vielmehr eine Krankheitserscheinung zu erkennen glaubte. Ich habe nämlich selbst zu wiederholten Malen in Folge von Erkältung an Schwerhörigkeit gelitten, die auch durch ärztliche Hülfe nie wieder ganz gehoben werden konnte, und die, indem sie bei jeder neuen Erkältung wieder stärker bemerkbar wird, stets das linke Ohr mehr als das rechte afficirt. Ich machte nun den allerdings einseitigen Schluſs von mir auf andere, und meinte, daſs auch bei diesen eine ähnliche Ursache zu Grunde liege. In der That war die Mehrzahl dieser Personen ihrer Beschäftigung nach veranlaſst täglich wenigstens eine Sunde in der Nähe eines Fensters zuzubringen, bei welchen, selbst bei Doppelfenstern, ein kleiner Luftzug nie ganz zu vermeiden ist; dieser, so meinte ich, könne nun wohl allmählich eine dauernde Abstumpfung des Ohrs, und somit eine Ungleichheit der Gehörsschärfe hervorbringen, je nachdem das rechte oder das linke Ohr jenem Einfluſs mehr unterworfen sey.

Was nun die Untersuchungsmethode anbetrifft, so ist dieselbe auf folgende Bemerkung gegründet.

Hält man eine Taschenuhr, die aber nicht einen sehr scharfen Schlag haben darf, zuerst in einer hinreichend kleinen Entfernung vor das Ohr um den Schlag deutlich zu

hören, und entfernt dann dieselbe allmählich so weit, dafs der Schlag nicht mehr gehört wird, so wird man bemerken, dafs zwischen den beiden Entfernungen eine Stelle inneliegt, wo der Schlag der Uhr nur intermittirend gehört wird, was seinen Grund eben so wohl in einem geringen *Wogen oder Pulsiren der Gehörschärfe*, als auch darin zu haben scheint, dafs die einzelnen Schläge der Uhr nicht gleich stark sind. Der Anfang des kleinen Zwischenraums, innerhalb dessen dieses scheinbare Intermittiren des Uhrschlags stattfindet, läfst sich schärfer bestimmen als der Anfang des Raums, wo der Uhrschlag ganz unhörbar ist, und es ist deshalb die Entfernung vom Ohr bis zum Anfang des ersten Zwischenraums von mir als *Gehörweite* angenommen worden. Hat man nun die Gehörweite für das rechte und linke Ohr einer Person unter möglichst gleichen Umständen gemessen, so sind die Gehörschärfen den Quadraten der gefundenen Gehörweiten proportional zu setzen. Zur Messung der Gehörweite bediene ich mich eines einfach 3 bis 4 Linien breiten Bandes, sogenannten Pfennigbandes, dessen Anfang zu einer kleinen Oehse umgenäht ist, und auf welchem mit Bleistift pariser Zolle aufgezeichnet und die Zahlen beigeschrieben sind; halbe Zolle kann man schätzen, eine genauere Messung aber machen zu wollen, ist eigentlich bei diesem Gegenstand überflüssig, da die Methode selbst eine gröfsere Sicherheit nicht gewährt. Durch die Oehse am Anfang des Bandes steckt man ein kleines 4 bis 5 Zoll langes Stäbchen mit flachem Kopf, welches der zu Untersuchende am besten vorn an der Wurzel des Ohrknorpels leise anhält, jeden Druck der etwa das Ohr irritiren könnte dabei vermeidend. So lange man sich noch mit der Uhr vom Ohr entfernt, um die Gehörweite zu finden, läfst man das Band leise durch die Finger laufen ohne es anzuspannen, erst wenn man die Gehörweite gefunden hat, zieht man das Band an und liest das entsprechende Maafs ab. Hinsichtlich der Uhr glaube ich Folgendes bemerken zu müssen. Eine Uhr, die einen sehr scharfen Schlag hat, eignet sich zur Bestimmung der Gehörweite des

rechten und linken Ohrs im einzelnen weniger als eine solche mit schwachem Schlag; meine Taschenuhr, eine gewöhnliche Cylinderuhr, zeigte sich besser als ein Taschenchronometer. Ein zu hörbarer Schlag der Uhr bedingt nicht nur eine gröfsere Gehörweite, was unbequem wird, besonders wenn man die Untersuchung in einem kleinen Zimmer vornehmen will, sondern es schien mir auch, als wenn die Bestimmung der Gehörweite dadurch unsicherer werde. Ich ziehe es deshalb vor, die Hörbarkeit des Schlages meiner Taschenuhr auch noch dadurch etwas zu mäfsigen, dafs ich dieselbe in eine mit Baumwolle ausgefütterte Schachtel lege, so dafs sie nirgends die Schachtel selbst berührt; nur in der Vorderseite der Schachtel ist ein runder Ausschnitt in der Gröfse eines Thalerstücks, durch welchen der mittlere Theil des Zifferblattes zu sehen ist; es läfst sich auf diese Art die Uhr auch während des Versuchs bequemer halten. Auf solche Weise habe ich nicht nöthig gefunden das Maafsband länger als 66 par. Zoll zu nehmen, die gröfste von mir vor kurzem gemessene Gehörweite betrug $57\frac{1}{2}$ Zoll.

Beispielsweise lasse ich hier einige wirklich gefundene Maafse folgen:

	Gehörweite		Verhältnifs.
	rechtes Ohr.	linkes Ohr.	
I. Prof. G.	11,5	25,5	1 : 5
II. » K.	9,5	4,0	1 : $2\frac{1}{2}$
III. » F.	12,5	15,5	1 : $1\frac{1}{2}$
IV. Dr. A.	5,0	2,0	1 : $6\frac{1}{4}$
V. Obs. T.	3,0	4,25	1 : 2
VI. R. K.	52,0	28,0	1 : $3\frac{1}{4}$
VII. M. K	53,0	52,0	1 : 1
VIII. M. S.	19,0	1,0	1 : 361
IX. Mr. K.	57,5	40,0	1 : 2

Dafs man bei der Untersuchung jedes störende Geräusch möglichst vermeiden und dieselbe unter möglichst gleichen Umständen vornehmen mufs, versteht sich von selbst; das eine Ohr zu verschliefsen während man die Gehörweite des andern prüft, mufs ich widerrathen. Die Ausführung

der Untersuchung erfordert keine sonderliche Uebung, und ist weniger umständlich als die Beschreibung.

Die oben angeführten Zahlen zeigen hinlänglich, dafs, wenn man die Gehörschärfe zweier verschiedenen Personen mit einander vergleichen will, es nicht hinreichend ist, die Gehörweiten eines der beiden Ohren jeder Person, oder auch aller beiden, zu messen; denn heben wir z. B. in obigen Täfelchen die unter IV und V bezeichneten Personen hervor, so würde sich durch beider rechtes Ohr ergeben, dafs IV. fast drei Mal besser höre als V., während aus der Gehörweite für das linke Ohr folgte, dafs V. ungefähr 4 Mal besser höre als IV. Man wird also für eine solche Vergleichung auf die *combinirte Gehörweite*, d. h. auf diejenige hingewiesen, welche sich ergeben würde, wenn man einen bestimmten Schall mit beiden Ohren zugleich wahrnähme. Es scheint nun, als wenn diese combinirte Gehörweite sich im Allgemeinen auf gleiche Weise müsse bestimmen lassen, als die Gehörweite für jedes einzelne Ohr; ich mufs jedoch in Bezug hierauf folgendes bemerken.

Um die combinirte Gehörweite mit einiger Sicherheit zu bestimmen, schien es mir nöthig, dafs der schallgebende Körper in der Mittellinie zwischen beiden Ohren, d. h. in einer Linie sich befinde, welche in der Mitte zwischen beiden Ohren auf der Ohraxe senkrecht steht, und dafs derselbe von beiden Ohren hinreichend entfernt sey, damit eine kleine Abweichung nach rechts oder links von dieser Linie nicht in Betracht kommen könne. Ferner schien es mir nöthig zu vermeiden, dafs nicht eines der Ohren durch eine Reflexion des Schalls von den Wänden des Zimmers etwa stärker afficirt werde als das andere. Hier zeigte sich nun weder meine Taschenuhr noch das Taschenchronometer hinreichend; der Schlag war zu schwach. Ein Sekundenzähler, den ich anwenden wollte, hatte wieder für das Local einen viel zu starken Schlag, und eine Tischuhr mit mäfsig starken Schlag, die geeignet hätte seyn können, war mir nicht zur Hand. So habe ich denn über die

combinirte Gehörweite, und über ihre Beziehung zu den einzelnen Gehörweiten, keinerlei Versuche.

Was nun die oben unter 1 und 2 aufgestellten Sätze betrifft, so kann man sich von der Richtigkeit derselben im Allgemeinen auch mit Hülfe der Uhr und der Mefsschnur überzeugen; eine strengere Prüfung derselben würde mir selbst aber um so wünschenswerther seyn, als ich eine solche nur bei 2 Personen vornehmen konnte, nachdem ich jene Sätze für mein eignes Gehör gefunden hatte. Ich verfuhr hierbei auf folgende Weise. Auf eine der Seitenkanten eines hinlänglich langen und breiten Tisches zog ich in der Mitte derselben eine senkrechte Linie, und zu beiden Seiten dieser Senkrechten durch ihren Fufspunkt noch einige andere Linien, brachte die Ohröffnung über den Fufspunkt der Senkrechten, und suchte nun durch Verschiebung der Uhr, die in ihrer Schachtel noch auf einer weichen Unterlage auf dem Tische stand, die Gehörweiten in der Richtung der gezogenen Linien zu bestimmen. Hierbei ist es gut sich einer kleinen Unterstützung für den Kopf zu bedienen, um die leicht eintretenden unwillkührlichen Seitwärtsbewegungen zu vermeiden. Es genügt ein Stock, den man in die Hand nimmt, und dann Kinn oder Stirn durch die Hand stützt.

Ich mufs aber darauf aufmerksam machen, dafs man diese Versuche nicht zu lange hintereinander fortsetzen darf, um die Resultate zu verificiren und die Gehörweiten genauer zu erhalten, denn bei mir stellte sich leicht eine nervöse Gereiztheit des Ohrs ein, die sich zunächst durch ein erhöhtes Wärmegefühl bemerkbar machte. Diese Gereiztheit verliert sich zwar von selbst, kann aber doch zuweilen ein Paar Tage lang dauern und unangenehm werden; auch übt sie wohl Einflufs auf die Gehörweite.

Zum Schlufs erlaube ich mir noch folgende Bemerkung mitzutheilen, die sich inzwischen lediglich nur auf Versuche an mir selbst gründet.

Nimmt man zwei hinlänglich lange und einige Zoll breite gerade Pappstreifen und legt an jedes Ohr einen dersel-

ben, so dafs er das Ohr leicht berührt, so werden sich diese Streifen vor dem Gesicht treffen. Merkt man sich nun den vor dem Gesicht zwischen diesen Streifen enthaltenen Raum, und bringt in denselben die Uhr, so wird man nach Entfernung der Streifen innerhalb jenes Raumes für die Uhr Stellen finden, in welchen der Schlag derselben unhörbar ist, und erst wieder hörbar wird, wenn man die Uhr dem einen oder dem andern Ohr seitwärts mehr nähert. Selbst wenn man mit der Uhr die Stirn berührt, zeigt sich eine solche indifferente Stelle.

Dresden, im April 1861.

XI. *Ueber die Dauer des Funkens, welcher die Entladung eines Leiters begleitet; von P. L. Rjike.*

1. Wenn die Entladung einer Leydener Flasche auf gewöhnliche Weise geschieht, kann der Funke, den man erhält, als instantan betrachtet werden; wenigstens ist seine Dauer so kurz, dafs es bisher nicht möglich war sie zu bestimmen, nicht einmal angenähert.

Diefs ist nicht mehr der Fall, wenn die Entladung einen Körper von bedeutendem Widerstande durchlaufen mufs, z. B. einen Kupferdraht von der Länge einer halben englichen Meile. Wirklich hat Hr. Wheatstone gefunden [1]), dafs die Funken, welche er erhielt, als er einen Kupferdraht von $\frac{1}{15}$ engl. Zoll Durchmesser und einer halben engl. Meile Länge anwandte, eine Dauer von ungefähr $\frac{1}{24000}$ Sekunde hatten.

2. Wenn Hr. Wheatstone diefs Resultat isolirt bekannt gemacht hätte, würde es wahrscheinlich einfach durch

1) Pogg. Ann. Bd. XXXIV, S. 476.

das gegenüberliegende Stück des Commutators über, wodurch der Strom in das nun obenstehende Ende *c* eintritt, dort den Nordpol macht und somit die rotirende Bewegung fortsetzt. Wechselt man die Poldrähte des galvanischen Elements in den Quecksilberrinnen *k* und *l* um, so geht auch der Elektromagnet nach der andern Seite. Um zu ermitteln, wieviel Umdrehungen das Instrument in einer gewissen Zeit machte, stellte ich eine Boussole in nördlicher Richtung vor dasselbe. Bei jeder Umdrehung wurde die Nadel in verticaler Richtung angezogen und abgestofsen und verursachte durch Berührung gegen die Wände einen Laut, ähnlich dem Ticken einer Uhr, wonach man leicht die Zahl der Umdrehungen in einer Minute bestimmen konnte. Auf diese Weise fand ich, dafs der Elektromagnet 160mal in der Minute rotirte. Drehte man bei *b* den Apparat einen Viertel Schlag um, so übte der Erdmagnetismus noch einen Theil seiner Wirkung aus und zwar nur 60 Umdrehungen pro Minute. Drehte man noch weiter bis zu einem halben Schlage um, so hörte natürlich jede Rotirung auf.

Nimmt man das Oberstück des Apparats vom Fufsstück bei *b* ab und legt es auf die Seite, so dafs die Axe des Elektromagnets auf einer feinen Spitze ruht und sich darum drehen kann, nachdem man vorher die Poldrähte des Elements mit *jj'* verbunden hat, so wirkt allein der Declinations-Magnetismus und der Elektromagnet rotirt ebenfalls, jedoch nicht so geschwind.

Bis jetzt hatte ich meinen Zweck erreicht und ein gutwirkendes Modell dieser Art bekommen, welches bei einem sehr gefälligen Aeufseren geeignet war, die verschiedenen Wirkungen zu zeigen. Ich fand jedoch an demselben noch eine ganz besondere Erscheinung. Sobald nämlich der Apparat durch die Elektricität in Bewegung versetzt war, entstand ein singendes Tönen, unterbrochen durch ganz schwache kurze Stöfse. Ob der Magnet von links nach rechts lief oder umgekehrt: das Tönen blieb dasselbe. Unterbrach man den Strom, so hörte gleich das Tönen auf, obwohl die Rotation durch die einmal erhaltene Geschwin-

digkeit fortdauerte. Schlofs man den Strom von Neuem, so fing auch unmittelbar das Tönen wieder an, wodurch es klar wurde, dafs dieses durch den elektrischen Strom hervorgerufen wurde. Mittels eines in das Ohr gesteckten kleinen Stabes, durch welchen jeder Theil des Apparats berührt wurde, um zu ermitteln aus welcher Stelle das Singen hervorkäme, ergab sich, dafs die beiden Zuleitungsdrähte $i\,i'$ beim Durchgang vibrirten. Verhinderte man dieses Vibriren, indem man die Drähte mit den Fingern leise berührte, so hörte das Tönen augenblicklich auf. Gebrauchte man aber dazu ein Stückchen Eisen, z. B. ein Messer, so konnte man, indem man dieses höher oder niedriger andrückte, den Ton auch höher oder niedriger stimmen.

An dem Singen mit einer gewissen nüancirenden Cadenz bemerkte man, dafs jede der beiden Drähte einen verschiedenen Ton hatte. Ob dieser nach jedesmaliger Wechslung des Stroms auch variirte, konnte ich nicht ermitteln.

Da, soweit mir bekannt, in den Lehrbüchern der Physik nur das Tönen von Eisenstäben und Drähten, welche durch den Strom mangnetisirt wurden, angegeben ist, *aber nie direct durch den Strom und in Kupferdraht* und ich mich auch nicht erinnere in den Zeitschriften über derartige Erscheinung etwas gelesen zu haben, so mag vielleicht diese Wahrnehmung etwas Neues haben [1]); jedenfalls glaube ich, dafs die Einrichtung primitif ist, da selbige ganz unabhängig von äufserem Einflufs entstand.

Da der hervorzurufende Ton offenbar von der Beschaffenheit der Zuleitungsdrähte $i\,i'$ abhängt, so könnte man ihn, bevor man den Strom in die Spirale eintreten liefse, durch Verlängerung und Vertheilung des Commutators g erst durch einige in Accord gestimmte Drähte circuliren lassen und dadurch eine interessante musikalischklingende Abänderung, eine elektrische Harmonika, zu Stande bringen.

Arnheim, 8. April 1861.

1) Auf eine, freilich ganz andere Weise, habe ich Metalle jeder Art durch einen Inductionsstrom zum Tönen gebracht; siehe Ann. Bd. 98, S. 193. *P.*

X. *Ueber die Messung der Gehörweite und die Ungleichheit derselben für das rechte und linke Ohr; von E. Knorr.*

Der um die Wissenschaft schon so vielfach und so hoch verdiente Hr. Prof. Fechner hat in diesen Annalen eine Mittheilung gemacht, »über die Verschiedenheit der Schärfe des Gehörs auf dem rechten und linken Ohr«, welche mir eine Arbeit ins Gedächtnifs zurückrief, die ich aufserdem wohl gänzlich vergessen haben würde. Es sind jetzt schon 18 Jahre her, dafs ich Veranlassung fand, mich nach einer Methode umzusehen, die geeignet wäre, die Schärfe des Gehörs bei verschiedenen Individuen zu messen, um eine möglichst angenäherte Vergleichung in Zahlen zu erhalten, und die besonders auch für Reisende brauchbar wäre. Die Versuche, welche ich anstellte um die sich hierzu darbietenden Ideen zu prüfen, gewährten mir Resultate, auf welche ich unter andern folgende Schlüsse gründen zu dürfen mich für berechtigt hielt.

1. Versteht man unter »*Ohr-Axe*« eine nach beiden Seiten hin unbegränzte gerade Linie, welche man sich durch den Mittelpunkt der Oeffnung des rechten und den der Oeffnung des linken Ohrs gezogen denkt, und unter »*Gehörlinie*« eine gerade Linie von einem dieser Mittelpunkte nach dem Ort hingezogen, wo der gehörte Schall erzeugt wird, so ist in der Richtung der Ohraxe die Schärfe des Gehörs am gröfsten. Fällt die Gehörlinie nicht mit der Ohraxe zusammen, so hängt die Schärfe des Gehörs nicht nur von dem Winkel ab, den die Gehörlinie mit der Ohraxe bildet, sondern auch von der Lage der Gehörlinie im Raume, d. h. diese Schärfe ist verschieden, je nachdem die Gehörlinie oberhalb oder unterhalb der Ohraxe, nach dem Gesicht oder nach dem Hinterkopfe zu liegt.

2. Bei ein und demselben Individuum wechselt die Schärfe des Gehörs etwas im Laufe des Tages, und ist namentlich am Morgen gröfser als nach dem Mittagessen.

3. Die Schärfe des Gehörs ist selten auf beiden Ohren gleich, sondern öfter auf *dem rechten Ohr gröfser als auf dem linken.*

Ich habe inzwischen keinen dieser drei Schlüsse als so fest begründet angesehen, dafs er nicht noch der weiteren Prüfung bedürfte, die ich jedoch nicht selbst unternahm, weil das Ganze auf das mir fremde Gebiet der Physiologie hinüberführt, und es sich für mich nur wesentlich um die Untersuchungsmethode selbst handelte; es bleibt daher hier auch dahingestellt, ob die oben gegebene Bestimmung der Gehöraxe nicht dergestalt modificirt werden müsse, dafs für jedes Ohr eine besondere Axe anzunehmen ist, so dafs diese beiden Axen nicht in eine gerade Linie fallen.

Was nun zunächst den 3. Satz anbelangt, so findet sich derselbe im geraden Widerspruch mit dem von Hrn. Prof. Fechner gefundenen Resultate, dafs die Mehrzahl der Personen auf dem linken Ohr besser als auf dem rechten höre. Ich finde in meinen Notizen nicht mehr die Angabe vor, wieviel Personen ich untersuchte und welche Gehörweiten sich für dieselben ergaben, aber die Zahl dieser Personen betrug jedenfalls noch nicht die Hälfte der von Hrn. Fechner untersuchten, weshalb ich denn auch gern das von diesem Gelehrten gefundene Resultat als das besser begründete anerkenne. Eigenthümlich bleibt es inzwischen doch, dafs es mir gerade beschieden zu seyn scheint auf Ausnahmsfälle zu stofsen, denn nachdem ich durch Hrn. Prof. Fechner's Mittheilung wieder an meine frühere Arbeit erinnert worden war, habe ich Gelegenheit genommen, 17 verschiedene Personen hinsichtlich der Schärfe des Gehörs für das rechte und linke Ohr nach meiner Methode zu untersuchen, wobei sich dann folgendes Resultat herausstellte:

6 Personen hörten auf dem linken Ohr entschieden besser als auf dem rechten,

10 Personen besser auf dem rechten als auf dem linken; bei 1 Person konnte die Schärfe des Gehörs auf beiden

Ohren als gleich angesehen werden, doch stellte sich streng genommen auch bei dieser ein kleiner Unterschied zu Gunsten des rechten Ohrs heraus. (Gehörweite: rechts 53″, links 52″ Par. Maafs.)

Ob die Verschiedenheit zwischen Hrn. Fechner's und meiner Methode einen Einfluſs auf das Resultat üben könne, darüber habe ich keine Versuche anstellen können, weil ich jetzt weder im Besitz eines Schallpendels, noch auch eines stark schlagenden Sekundenzählers oder einer solchen Uhr bin, welche den Schallpendel ersetzen könnte. Auch ist es mir, bevor ich Hrn. Prof. Fechner's Mittheilung gelesen, durchaus nicht in den Sinn gekommen, mich zu dem höhern wissenschaftlichen Standpunkt dieses Gelehrten zu erheben, und in der Ungleichheit des Gehörs auf dem rechten und linken Ohr etwas Physiologisches zu suchen, indem ich darin vielmehr eine Krankheitserscheinung zu erkennen glaubte. Ich habe nämlich selbst zu wiederholten Malen in Folge von Erkältung an Schwerhörigkeit gelitten, die auch durch ärztliche Hülfe nie wieder ganz gehoben werden konnte, und die, indem sie bei jeder neuen Erkältung wieder stärker bemerkbar wird, stets das linke Ohr mehr als das rechte afficirt. Ich machte nun den allerdings einseitigen Schluſs von mir auf andere, und meinte, daſs auch bei diesen eine ähnliche Ursache zu Grunde liege. In der That war die Mehrzahl dieser Personen ihrer Beschäftigung nach veranlaſst täglich wenigstens eine Stunde in der Nähe eines Fensters zuzubringen, bei welchen, selbst bei Doppelfenstern, ein kleiner Luftzug nie ganz zu vermeiden ist; dieser, so meinte ich, könne nun wohl allmählich eine dauernde Abstumpfung des Ohrs, und somit eine Ungleichheit der Gehörsschärfe hervorbringen, je nachdem das rechte oder das linke Ohr jenem Einfluſs mehr unterworfen sey.

Was nun die Untersuchungsmethode anbetrifft, so ist dieselbe auf folgende Bemerkung gegründet.

Hält man eine Taschenuhr, die aber nicht einen sehr scharfen Schlag haben darf, zuerst in einer hinreichend kleinen Entfernung vor das Ohr um den Schlag deutlich zu

hören, und entfernt dann dieselbe allmählich so weit, dafs der Schlag nicht mehr gehört wird, so wird man bemerken, dafs zwischen den beiden Entfernungen eine Stelle inneliegt, wo der Schlag der Uhr nur intermittirend gehört wird, was seinen Grund eben so wohl in einem geringen *Wogen oder Pulsiren der Gehörschärfe*, als auch darin zu haben scheint, dafs die einzelnen Schläge der Uhr nicht gleich stark sind. Der Anfang des kleinen Zwischenraums, innerhalb dessen dieses scheinbare Intermittiren des Uhrschlags stattfindet, läfst sich schärfer bestimmen als der Anfang des Raums, wo der Uhrschlag ganz unhörbar ist, und es ist deshalb die Entfernung vom Ohr bis zum Anfang des ersten Zwischenraums von mir als *Gehörweite* angenommen worden. Hat man nun die Gehörweite für das rechte und linke Ohr einer Person unter möglichst gleichen Umständen gemessen, so sind die Gehörschärfen den Quadraten der gefundenen Gehörweiten proportional zu setzen. Zur Messung der Gehörweite bediene ich mich eines einfach 3 bis 4 Linien breiten Bandes, sogenannten Pfennigbandes, dessen Anfang zu einer kleinen Oehse umgenäht ist, und auf welchem mit Bleistift pariser Zolle aufgezeichnet und die Zahlen beigeschrieben sind; halbe Zolle kann man schätzen, eine genauere Messung aber machen zu wollen, ist eigentlich bei diesem Gegenstand überflüssig, da die Methode selbst eine gröfsere Sicherheit nicht gewährt. Durch die Oehse am Anfang des Bandes steckt man ein kleines 4 bis 5 Zoll langes Stäbchen mit flachem Kopf, welches der zu Untersuchende am besten vorn an der Wurzel des Ohrknorpels leise anhält, jeden Druck der etwa das Ohr irritiren könnte dabei vermeidend. So lange man sich noch mit der Uhr vom Ohr entfernt, um die Gehörweite zu finden, läfst man das Band leise durch die Finger laufen ohne es anzuspannen, erst wenn man die Gehörweite gefunden hat, zieht man das Band an und liest das entsprechende Maafs ab. Hinsichtlich der Uhr glaube ich Folgendes bemerken zu müssen. Eine Uhr, die einen sehr scharfen Schlag hat, eignet sich zur Bestimmung der Gehörweite des

rechten und linken Ohrs im einzelnen weniger als eine solche mit schwachem Schlag; meine Taschenuhr, eine gewöhnliche Cylinderuhr, zeigte sich besser als ein Taschenchronometer. Ein zu hörbarer Schlag der Uhr bedingt nicht nur eine gröfsere Gehörweite, was unbequem wird, besonders wenn man die Untersuchung in einem kleinen Zimmer vornehmen will, sondern es schien mir auch, als wenn die Bestimmung der Gehörweite dadurch unsicherer werde. Ich ziehe es deshalb vor, die Hörbarkeit des Schlages meiner Taschenuhr auch noch dadurch etwas zu mäfsigen, dafs ich dieselbe in eine mit Baumwolle ausgefütterte Schachtel lege, so dafs sie nirgends die Schachtel selbst berührt; nur in der Vorderseite der Schachtel ist ein runder Ausschnitt in der Gröfse eines Thalerstücks, durch welchen der mittlere Theil des Zifferblattes zu sehen ist; es läfst sich auf diese Art die Uhr auch während des Versuchs bequemer halten. Auf solche Weise habe ich nicht nöthig gefunden das Maafsband länger als 66 par. Zoll zu nehmen, die gröfste von mir vor kurzem gemessene Gehörweite betrug $57\frac{1}{2}$ Zoll.

Beispielsweise lasse ich hier einige wirklich gefundene Maafse folgen:

	Gehörweite		Verhältnifs.
	rechtes Ohr.	linkes Ohr.	
I. Prof. G.	11,5	25,5	1 : 5
II. » K.	9,5	4,0	1 : $2\frac{1}{2}$
III. » F.	12,5	15,5	1 : $1\frac{1}{2}$
IV. Dr. A.	5,0	2,0	1 : $6\frac{1}{4}$
V. Obs. T.	3,0	4,25	1 : 2
VI. R. K.	52,0	28,0	1 : $3\frac{1}{4}$
VII. M. K	53,0	52,0	1 : 1
VIII. M. S.	19,0	1,0	1 : 361
IX. Mr. K.	57,5	40,0	1 : 2

Dafs man bei der Untersuchung jedes störende Geräusch möglichst vermeiden und dieselbe unter möglichst gleichen Umständen vornehmen mufs, versteht sich von selbst; das eine Ohr zu verschliefsen während man die Gehörweite des andern prüft, mufs ich widerrathen. Die Ausführung

der Untersuchung erfordert keine sonderliche Uebung, und ist weniger umständlich als die Beschreibung.

Die oben angeführten Zahlen zeigen hinlänglich, dafs, wenn man die Gehörschärfe zweier verschiedenen Personen mit einander vergleichen will, es nicht hinreichend ist, die Gehörweiten eines der beiden Ohren jeder Person, oder auch aller beiden, zu messen; denn heben wir z. B. in obigen Täfelchen die unter IV und V bezeichneten Personen hervor, so würde sich durch beider rechtes Ohr ergeben, dafs IV. fast drei Mal besser höre als V., während aus der Gehörweite für das linke Ohr folgte, dafs V. ungefähr 4 Mal besser höre als IV. Man wird also für eine solche Vergleichung auf die *combinirte Gehörweite*, d. h. auf diejenige hingewiesen, welche sich ergeben würde, wenn man einen bestimmten Schall mit beiden Ohren zugleich wahrnähme. Es scheint nun, als wenn diese combinirte Gehörweite sich im Allgemeinen auf gleiche Weise müsse bestimmen lassen, als die Gehörweite für jedes einzelne Ohr; ich mufs jedoch in Bezug hierauf folgendes bemerken.

Um die combinirte Gehörweite mit einiger Sicherheit zu bestimmen, schien es mir nöthig, dafs der schallgebende Körper in der Mittellinie zwischen beiden Ohren, d. h. in einer Linie sich befinde, welche in der Mitte zwischen beiden Ohren auf der Ohraxe senkrecht steht, und dafs derselbe von beiden Ohren hinreichend entfernt sey, damit eine kleine Abweichung nach rechts oder links von dieser Linie nicht in Betracht kommen könne. Ferner schien es mir nöthig zu vermeiden, dafs nicht eines der Ohren durch eine Reflexion des Schalls von den Wänden des Zimmers etwa stärker afficirt werde als das andere. Hier zeigte sich nun weder meine Taschenuhr noch das Taschenchronometer hinreichend; der Schlag war zu schwach. Ein Sekundenzähler, den ich anwenden wollte, hatte wieder für das Local einen viel zu starken Schlag, und eine Tischuhr mit mäfsig starken Schlag, die geeignet hätte seyn können, war mir nicht zur Hand. So habe ich denn über die

combinirte Gehörweite, und über ihre Beziehung zu den einzelnen Gehörweiten, keinerlei Versuche.

Was nun die oben unter 1 und 2 aufgestellten Sätze betrifft, so kann man sich von der Richtigkeit derselben im Allgemeinen auch mit Hülfe der Uhr und der Mefsschnur überzeugen; eine strengere Prüfung derselben würde mir selbst aber um so wünschenswerther seyn, als ich eine solche nur bei 2 Personen vornehmen konnte, nachdem ich jene Sätze für mein eignes Gehör gefunden hatte. Ich verfuhr hierbei auf folgende Weise. Auf eine der Seitenkanten eines hinlänglich langen und breiten Tisches zog ich in der Mitte derselben eine senkrechte Linie, und zu beiden Seiten dieser Senkrechten durch ihren Fufspunkt noch einige andere Linien, brachte die Ohröffnung über den Fufspunkt der Senkrechten, und suchte nun durch Verschiebung der Uhr, die in ihrer Schachtel noch auf einer weichen Unterlage auf dem Tische stand, die Gehörweiten in der Richtung der gezogenen Linien zu bestimmen. Hierbei ist es gut sich einer kleinen Unterstützung für den Kopf zu bedienen, um die leicht eintretenden unwillkührlichen Seitwärtsbewegungen zu vermeiden. Es genügt ein Stock, den man in die Hand nimmt, und dann Kinn oder Stirn durch die Hand stützt.

Ich mufs aber darauf aufmerksam machen, dafs man diese Versuche nicht zu lange hintereinander fortsetzen darf, um die Resultate zu verificiren und die Gehörweiten genauer zu erhalten, denn bei mir stellte sich leicht eine nervöse Gereiztheit des Ohrs ein, die sich zunächst durch ein erhöhtes Wärmegefühl bemerkbar machte. Diese Gereiztheit verliert sich zwar von selbst, kann aber doch zuweilen ein Paar Tage lang dauern und unangenehm werden; auch übt sie wohl Einflufs auf die Gehörweite.

Zum Schlufs erlaube ich mir noch folgende Bemerkung mitzutheilen, die sich inzwischen lediglich nur auf Versuche an mir selbst gründet.

Nimmt man zwei hinlänglich lange und einige Zoll breite gerade Pappstreifen und legt an jedes Ohr einen dersel-

ben, so dafs er das Ohr leicht berührt, so werden sich diese Streifen vor dem Gesicht treffen. Merkt man sich nun den vor dem Gesicht zwischen diesen Streifen enthaltenen Raum, und bringt in denselben die Uhr, so wird man nach Entfernung der Streifen innerhalb jenes Raumes für die Uhr Stellen finden, in welchen der Schlag derselben unhörbar ist, und erst wieder hörbar wird, wenn man die Uhr dem einen oder dem andern Ohr seitwärts mehr nähert. Selbst wenn man mit der Uhr die Stirn berührt, zeigt sich eine solche indifferente Stelle.

Dresden, im April 1861.

XI. *Ueber die Dauer des Funkens, welcher die Entladung eines Leiters begleitet; von P. L. Rjike.*

1. Wenn die Entladung einer Leydener Flasche auf gewöhnliche Weise geschieht, kann der Funke, den man erhält, als instantan betrachtet werden; wenigstens ist seine Dauer so kurz, dafs es bisher nicht möglich war sie zu bestimmen, nicht einmal angenähert.

Diefs ist nicht mehr der Fall, wenn die Entladung einen Körper von bedeutendem Widerstande durchlaufen mufs, z. B. einen Kupferdraht von der Länge einer halben englichen Meile. Wirklich hat Hr. Wheatstone gefunden [1]), dafs die Funken, welche er erhielt, als er einen Kupferdraht von $\frac{1}{15}$ engl. Zoll Durchmesser und einer halben engl. Meile Länge anwandte, eine Dauer von ungefähr $\frac{1}{24000}$ Sekunde hatten.

2. Wenn Hr. Wheatstone diefs Resultat isolirt bekannt gemacht hätte, würde es wahrscheinlich einfach durch

1) Pogg. Ann. Bd. XXXIV, S. 476.

die Annahme erklärt worden seyn, dafs der Funke zur Durchlaufung dieses Drahts genau dieselbe Zeit gebrauche, d. h. $\frac{1}{114000}$ Sekunde. Diese Erklärung würde jedoch mindestens unvollständig gewesen seyn, denn dieselben Versuche des Hrn. Wheatstone beweisen, dafs die Elektricität wirklich nur $\frac{1}{1150200}$ Sekunde gebraucht, um diesen Raum zu durchlaufen. Auch hat Hr. W. geglaubt, dafs man, um die Gesammtheit dieser Versuche zu erklären, zu einer neuen Hypothese greifen müsse, und er schlägt daher die Annahme vor, dafs der Durchmesser des Drahts, dessen er sich bediente, nicht grofs genug gewesen sey, um der Ladung der Flasche eine andere als eine *successive* Durchlaufung desselben zu gestatten.

3. Beim Nachdenken über diese Aufgabe schien mir, dafs sich die von dem ausgezeichneten englischen Physiker erlangten Resultate durch bekannte Thatsachen leicht erklären liefsen, und dafs es nicht nöthig wäre zu einer Hypothese zu greifen, zu deren Stütze es schwierig seyn würde, auch nur eine einzige directe Beobachtung anzuführen. Man sieht nämlich, dafs es leicht ist, folgenden Satz *a priori* zu beweisen:

Der Zeitraum, welchen die Elektricität zur Durchlaufung eines Leiters gebraucht, ist viel kürzer als derjenige, den die Entladung dieses selben Leiters erfordert.

Sey AB (Fig. 1 Taf. II) ein isolirter Leiter von solcher Länge, dafs die Elektricität zur Durchlaufung desselben eine wahrnehmbare Zeit gebraucht, z. B. t Sekunden. Sey CD ein anderer, viel kürzerer Leiter, der in die Verlängerung des ersteren gestellt ist. Die Enden A und C dieser beiden Leiter seyen durch einen Abstand von einigen Millimetern getrennt, während das andere Ende D des zweiten Leiters mit dem Boden in Verbindung stehe.

Gesetzt nun, dafs man dem Ende B des Leiters AB in einem gegebenen Moment eine gewisse Elektricitätsmenge mittheile. Nach Verlauf von t Sekunden wird die Elektricität sich über die ganze Oberfläche des Leiters ausgebreitet haben. In demselben Augenblick wird, wenn die Span-

nung hinreichend ist, wie wir es annehmen, eine leuchtende Entladung zwischen A und C beginnen. Wir sagen *beginnen*, nehmen also an, dafs die Entladung eine gewisse Dauer habe. Soll nämlich der Leiter sich instantan entladen, so müfste alles elektrische Fluidum in A angehäuft seyn. Dem ist aber nicht also. Im Moment, da die Entladung beginnt, ist die ganze Oberfläche des Leiters, obwohl ungleich, mit Elektricität bedeckt. Nun ist leicht zu ersehen, dafs die Elektricität, welche sich in dem betrachteten Augenblick z. B. in B befindet, das entgegenstehende Ende erst t Sekunden später erreichen wird, und falls wir, wie einige Physiker annehmen, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität mit deren Dichte abnimmt, gebrauchte diese Elektricität mehr als t Sekunden um nach A zu gelangen. Allein und das ist hier hauptsächlich zu erwägen, t Sekunden nach Beginn der Entladung wird alle Elektricität von B noch nicht in A angelangt seyn, sondern nur ein Theil derselben, und ein anderer wird in B geblieben seyn. Von dieser in B gebliebenen Elektricität wird ein Theil nach A gelangen, aber später, $2t$ Sekunden nach Beginn der Entladung. Offenbar wird von dem neuen Rest in B ein Theil erst $3t$ Sekunden nach Beginn der Entladung in A eintreffen, und so fort.

Die vorstehende Schlufsfolge zeigt, dafs, während der ganzen Dauer der Entladung, in Zwischenzeiten gleich t Sekunden, Elektricität von B nach A gelangt. Gleiches gilt offenbar von der Elektricität, die zu Anfange der Entladung sich in den intermediären Theilen des Leiters befindet; nur werden die Zwischenzeiten kürzer seyn, desto kürzer als der betrachtete Theil dem Ende A näher liegt. Es ist also klar, dafs man nach diesem Ende hin einen *continuirlichen* Elektricitätsstrom haben wird, und dafs demgemäfs die Entladung ebenfalls eine continuirliche seyn wird.

Man sieht ohne Weiteres, dafs der Uebergang des elektrischen Fluidums von A nach C einhalten wird, so wie die Elektricitätsspannung in A unterhalb einer gewissen

Gränze gesunken ist; allein andrerseits darf man nicht aus dem Auge verlieren [1]), dafs zum Bestehen der Entladung keine so beträchtliche Spannung vonnöthen ist wie zur Einleitung derselben. Sowie einmal die Elektricität begonnen hat, in disruptiver Form von *A* nach *C* überzugehen, erfolgt in den von ihr durchbrochenen Luftschichten eine Ausdehnung, welche vollauf genügt zur Erklärung der Leichtigkeit, mit welcher sich nun dieselben Luftschichten von einer schwächer gespannten Elektricität durchdringen lassen.

4. Es ist jedoch einleuchtend, dafs diese Ausdehnung abhängen wird von der Elektricitätsmenge, die in einer gegebenen Zeit den Raum *AC* durchbricht. Wenn folglich der Versuch unter solchen Umständen geschieht, dafs, alles Uebrige gleich gesetzt, eine geringere Elektricitätsmenge von *A* nach *C* übergeht, so wird die Ausdehnung der Luft nicht mehr so stark seyn. Daraus folgt dann, dafs die Entladung eher einhalten, und man einen beträchtlicheren *Rückstand* erhalten wird.

5. Natürlich mufste es mir daran liegen, diese Folgerung aus der Theorie zu bewahrheiten. Folgendes war die Anordnung des Versuchs.

In *B* (Fig. 2 Taf. II) befindet sich eine Metallkugel von etwa $0^m,31$ im Durchmesser. Durch Metalldrähte ist diese Kugel verknüpft einerseits mit einem Sinus-Elektrometer [2]), andererseits in *C* mit dem Apparat, welchen Hr. Riefs den Namen *Entladungs-Apparat* gegeben hat [3]). Der Knopf *f* dieses Apparats communicirt mit einem der Arme eines allgemeinen Ausladers *D*. Der andere Arm desselben ist durch einen Metalldraht verbunden mit einem der Knöpfe eines Funken-Mikrometers *E*, dessen zweiter Knopf zum Erdboden abgeleitet ist. Zwischen die Arme des Ausladers werden die Körper gebracht, deren Wirkung auf den Rückstand man untersuchen will. Ich habe blofs die Wir-

1) Riefs, Die Lehre der Reibungs-Elektricität, Bd. II, No. 636.
2) Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 438.
3) Die Lehre von der Reibungs-Elektricität, Bd. I, No. 365.

kung eines Messingdrahts verglichen mit der einer durch Wasser befeuchteten Hanfschnur. Beide waren $0^m,3$ lang. Der Messingdraht hielt $0^{mm},8$ und die Hanfschnur $2^{mm},0$ im Durchmesser. Die Kugel empfing bei jedem Versuch die nämliche Ladung, deren Werth durch das Elektrometer angegeben ward. Mittelst einer Seidenschnur zog man den Schieber zurück, der den Stift gh des Entladungsapparats hielt. So wie die Kugel g auf die Kugel f fiel, war zwischen den Apparaten A, B, C, D und E eine metallische Verbindung hergestellt, und in demselben Augenblick sprang zwischen den beiden Knöpfen des Funkenmikrometers ein Funke über. Das Elektrometer gab dann den Werth des Rückstands an.

Folgendes sind die Werthe, welche ich erhielt. Der Werth des Rückstands ist durch R, und der der ursprünglichen Ladung durch L bezeichnet.

Abstand zwisch. den Knöpfen des Mikrometers.	Körper zwischen den Armen des Ausladers.	Ablenkung der Magnetnadel. Vor der Entladung.	Nach der Entladung.	Werth von $\frac{R}{L}$
$0^m,82$	Hanfschnur	52° 20′	5° 18′	0,117
do.	Messingdraht	52 20	3 18	0,073
do.	Hanfschnur	52 20	4 42	0,103
$1^{mm},0$	Hanfschnur	64 26	7 6	0,137
do.	Messingdraht	64 26	3 56	0,076
do.	Hanfschnur	64 26	6 56	0,134

Man sieht, dafs wirklich der Rückstand bedeutender war, wenn der Körper, den die Entladung durchlaufen mufste, einen gröfseren Widerstand darbot.

6. Vielleicht, dafs die eben aufgestellte Theorie nicht sogleich Jedermanns Beifall fände. Ich hoffe jedoch, dafs die Physiker, welche Anstand nehmen ihr beizupflichten, sie annehmen werden, wenn sie den folgenden Fall betrachten.

Es sey $ABCD$ (Fig. 3 Taf. II) ein hohler Cylinder, verschlossen am Ende CD, und versehen am anderen mit

einem Ventil *AB*, welches sich von innen nach aufsen öffnet. Nahe beim Ende *CD* befinde sich ein Schieber *GH*, in welchem eine grofse Oeffnung *J* angebracht ist. Gesetzt nun, der vordere Theil *ABEF* des Cylinders sey luftleer, während der hintere Theil *EFCD* stark comprimirte Luft enthalte, und man stofse den Schieber von oben nach unten, so dafs die Oeffnung *J* in die Axe des Cylinders komme. Klar ist, dafs dann die Luft, welche sich in dem Raume *CDEF* befindet, sich in den Cylinder ausdehnen, und, wenn sie hinreichende Spannung besitzt, das Ventil bei *AB* öffen, und darauf ausfliefsen wird, und wenn die Luft *t* Sekunden gebrauchte, um bis zu *AB* zu gelangen, wird der Ausflufs nothwendig anfangen *t* Sekunden nachdem der Schieber in Bewegung gesetzt worden. Niemand wird aber behaupten, dafs das Ausfliefsen nach Verlauf von *t* Seknnden aufhöre. In der That braucht man *diese* Schlufsfolgerungen *mutatis mutandis* nur zu wiederholen, um einzusehen, dafs der Ausflufs nothwendig mehr als *t* Sekunden dauern mufs [1]).

Leyden, 6. April 1861.

1) Ich kann nicht umhin hier zu bemerken, dafs die in dieser Notiz aufgestellten Ansichten bereits im Jahre 1841 von Hrn. P. Riefs ausgesprochen und durch Versuche belegt worden sind; siehe dessen »Lehre von der Reibungs-Elektricität §. 634 und diese Ann. Bd. LIII, S. 14

P.

XII. *Ueber die von Hrn. Zöllner beschriebene Pseudoskopie; von E. Bacaloglo.*

In Bd. CX. S. 500 dieser Annalen hat Hr. Zöllner folgende Thatsache beschrieben:

Hat man ein System von ganz genau pararallel laufenden Geraden und zieht über dieselben zwei Systeme von parallelen Querstrichen, welche in den abwechselnden parallelen Geraden gleichgerichtet sind, so erscheinen die letztern nicht mehr parallel, sondern abwechselnd convergent und divergent (Fig. 13, Taf. IV des *vorigen Bandes*).

Von dem Gedanken ausgehend, dafs auch diese Täuschung, wie jede andere in der Perspective hervorgebrachte, nur auf gewisse eigenthümliche Verhältnisse der Sehwinkel beruhen könne, betrachte ich dieselbe als dadurch hervorgebracht, dafs die Querstriche ab, ac z. B. (Fig. 15, Taf. IV) die nächstliegenden $a'b'$, $a'c'$ in sich einschliefsen, dafs also der Sehwinkel mOn gröfser ist als der Sehwinkel $m'O'n'$, wenn O die Lage des Auges über der Ebene der Figur bezeichnet. Deshalb erscheinen auch die Parallelen in Fig. 13 nach oben zu convergiren; dagegen divergiren dieselben nach unten, bei umgekehrter Lage der Querstriche. Zur Unterstützung dieser Ansicht können unter andern hauptsächlich folgende Betrachtungen angeführt werden.

1. Wir gelangen zu dem physikalischen Begriff des Parallelismus zweier Geraden, indem wir den Winkel, unter welchem der Abstand derselben an den verschiedenen Punkten, die wir gleichzeitig überblicken können, gesehen wird, für absolut constant halten, was für diese Gränzen kaum von der Wirklichkeit abweichen dürfte. Es folgt daraus nothwendig, dafs das Aufhören des Parallelerscheinens von in der Wirklichkeit parallelen Geraden nur durch eine Aenderung in den Verhältnissen jener Sehwinkel, also durch eine allmähliche Ab- oder Zunahme derselben bedingt werden kann und dieser Bedingung wird in der oben gegebenen Erklärung Genüge geleistet.

2. Für diese Erklärung spricht noch folgende, bei weitem wichtigere Betrachtung. Wenn nämlich das ihr zu Grunde gelegte Princip richtig ist, so folgt, dafs jeder Umstand, welcher die Abnahme der den successiven Paaren von Querstrichen \/ entsprechenden Sehwinkel befördern könnte, die Illusion stärker, dagegen jeder dieser Annahme entgegenwirkender Umstand die Illusion schwächer erscheinen lassen würde, welche theoretische Folgerung durch die Vergleichung der neben einander gestellten Figuren 12, 13, 14 eine auffallende, thatsächliche Bestätigung findet. In Fig. 13 sind die Querstriche einander parallel; in Fig. 14 convergiren dieselben nach innen zu, dagegen divergiren sie in Fig. 12. Es braucht übrigens kaum bemerkt zu werden, dafs die Durchschnittspunkte der Verticallinien mit den Querstrichen durchaus nicht als Anhaltpunkte genommen werden dürfen, indem die ersteren bei dieser Erscheinung keine Rolle spielen.

3. Betrachtet man die Fig. 13 in einer schiefen, aber den Verticallinien parallelen Richtung, oder, richtiger gesagt, so, dafs die durch die Sehrichtung gelegte Verticalebene jenen Linien parallel bleibt, so nimmt die Convergenz (resp. Divergenz) dieser letztern ab, und verschwindet fast vollständig bei einer sehr schiefen Lage des Auges. Diefs liefse sich mit Hülfe desselben Princips in der Art erklären, dafs einerseits, wegen der schiefen Lage des Auges, die Querstrische an einander näher zu rücken scheinen, wodurch die Ungleichheit der Winkel, unter welchen die successiven Paare von Querstrichen \/ gesehen werden, allmählich verschwindet, andrerseits aber die ganze Figur verkürzt erscheint, wodurch das Urtheil über die relative Lage der Parallelstreifen ein sichereres wird.

4. Ganz anders verhält es sich, wenn man die Figur von der Seite betrachtet. Bei normaler Richtung hat man dieselbe Erscheinung, wie oben; dagegen erscheint die Convergenz (resp. Divergenz) um so stärker, je schiefer man von der Seite sieht. Da nämlich, bei seitlicher, schiefer Betrachtung, die Figur an Breite zu verlieren scheint, dagegen

ihre Länge unverändert behält, so erscheint diese letztere um so beträchtlicher und dadurch wird auch das Urtheil über den Parallelismus ein weniger sicheres; diefs Urtheil wird aufserdem um so mehr beeinträchtigt, je unsymmetrischer die Lage des Auges gegen die der Figur ist. Es ist demnach leicht zu begreifen, dafs es zwischen der Richtung der Verticallinien und einer auf dieser senkrechten eine seitliche, von der Richtung der Querstriche abhängige Mittelrichtung geben kann, für welche die Aufhebung der Symmetrie und die subjective Verzerrung der Figur am auffallendsten seyn wird, um die stärkste Illusion zu bewirken. Zöllner giebt einen Winkel von ungefähr 45° für diese Richtung an.

Noch ein Paar Worte zur Erläuterung des Gebrochenerscheinens und der Verschiebung der Querstreifen (am auffallendsten Fig. 15, Taf. IV). Indem nämlich das Auge die Richtung *ab* (Fig. 16, Taf. IV) des Querstreifens durch die Breite des Verticalstreifens *AB* verfolgt, in diesem aber nur die Verticalrichtung deutlich und vorherrschend angegeben ist, jede andere Richtung aber erst gedacht werden mufs, so erleidet die subjective Richtung eine Abweichung im Sinne der Verticale nach oben; das Umgekehrte findet bei *ef* statt, nämlich eine Verschiebung nach unten. Man erkennt leicht, dafs diese Täuchung um so schwächer wird, je schmäler der Verticalstreifen, oder auch je seitlicher und namentlich in der Richtung des Querstreifens man sieht, wodurch die Querrichtung durch den Verticalstreifen einigermafsen erzwungen wird.

Hr. Dr. Weiske, welcher von den im Gegenwärtigen auseinandergesetzten Betrachtungen Kenntnifs nahm, kam zu einer im Principe nicht sehr abweichenden, aber einfacheren Erklärung jener Convergenz und Divergenz, und hatte die Güte mir dieselbe mitzutheilen. Ich würde ihm vorgreifen, wenn ich hier diese Erklärung mittheilen wollte, was er selbst zu thun beabsichtigt. Es würde vielleicht unter diesen Umständen die vorliegende Mittheilung überflüssig erscheinen; indessen scheinen mir die beiden Erklä-

rungen sich gegenseitig zu ergänzen und aufserdem die Verstärkung der Illusion in Fig. 14, so wie die Verminderung derselben in Fig. 12 nicht völlig unbeachtet bleiben zu dürfen.

XIII. *Barometerformel für kleine Höhen.*

In den *Compt. rend. T. LII, p.* 221 zeigt Hr. Babinet, dafs man für Höhen, welche nicht 1000 oder 1200 Meter übersteigen, statt der Laplace'schen Barometerformel:

$$h = 18393^{m} \log \frac{B}{b}\left(1 + 2\frac{T+t}{1000}\right)$$

ohne Nachtheil die einfachere:

$$h = 16000^{m} \frac{B-b}{B+b}\left(1 + 2\frac{T+t}{1000}\right)$$

anwenden könne. Letztere ergiebt sich aus ersterer, wenn man in der Entwicklung des Logarithmus nach $\frac{B-b}{B+b}$, die höheren Potenzen dieser Gröfse vernachlässigt. Der Coëfficient hätte eigentlich den Werth 15976, kann aber ohne Schaden auf 16000 abgerundet werden.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstrafse 47

1861. ANNALEN No. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXIII.

I. *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen; von G. Kirchhoff und R. Bunsen.*

Zweite Abhandlung.

In unserer ersten Abhandlung, welche im 110. Bande dieser Annalen erschienen ist, haben wir gezeigt, dafs die Lichtlinien der Spectren, welche von glühenden Dämpfen verschiedener Metallverbindungen erhalten werden, als die sichersten und feinsten chemischen Reagentien benutzt werden können. Die analytische Methode, welche auf die Beobachtung derartiger Linien sich stützt, gewährt besonders für solche Stoffe, die nur in verschwindend kleinen Mengen auftreten oder die in ihrem chemischen Verhalten einander zum Verwechseln nahe stehen, eine Reihe der schätzbarsten Auffindungsmittel und Unterscheidungsmerkmale, welche an Sicherheit Alles, was bisher auf chemischem Wege erreichbar war, bei Weitem übertreffen. Wir konnten uns daher der Ueberzeugung nicht verschliefsen, dafs diese Methode, welche die Gränze der chemischen Reactionen in so ungewöhnlicher Weise hinausgerückt hat, ganz besonders geeignet seyn müsse zur Ausspürung noch unbekannt gebliebener Elemente, die zu spärlich verbreitet vorkommen oder anderen Stoffen gegenüber zu wenig charakterisirt sind, um durch unsere bisherigen unvollkommneren Mittel wahrnehmbar zu seyn. Diese Voraussicht hat sich gleich bei den ersten in dieser Richtung gethanen Schritten bewährt, indem es uns auf dem angedeuteten Wege gelungen ist, neben

Kalium, Natrium und Lithium noch zwei andere neue Alkalimetalle aufzufinden, trotz dem dafs die Salze dieser neuen Elemente dieselben Niederschläge wie die Kalisalze geben und ihr Vorkommen ein so spärliches ist, dafs es der Verarbeitung von mehr als 44000 Kilogramm Dürkheimer Soolwasser und 150 Kilogramm Lepidolith bedurfte, um die nur wenige Gramm betragende Menge des für die Untersuchung erforderlichen Materials zu erhalten.

Bringt man einen Tropfen der Mutterlauge des Dürkheimer Mineralwassers in die Flamme des Spectralapparates, so erkennt man nur die charakteristischen Linien des Natriums, Kaliums, Lithiums, Calciums und Strontiums. Entfernt man nach bekannten Methoden Kalk, Strontian und Magnesia, und zieht man die übrigen zuvor an Salpetersäure gebundenen Basen mit Alkohol aus, so erhält man, nach möglichst vollständiger Entfernung des Lithions durch kohlensaures Ammoniak, eine Mutterlauge, die im Spectralapparat die Linien des Natrons, Kali's und Lithions und aufser diesen noch zwei ausgezeichnete, einander sehr nahe liegende blaue Linien zeigt, von denen die eine fast mit der Linie Srδ zusammenfällt. Da kein einziger der bisher bekannten einfachen Stoffe an der bezeichneten Stelle des Spectrums zwei solche Linien hervorbringt, so konnte die Existenz eines bisher unbekannt gebliebenen, der Alkaligruppe angehörigen, Elementes als erwiesen betrachtet werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher der nur einige Tausendstel eines Milligramms betragende, noch dazu mit Lithion-, Kali- und Natron-Verbindungen gemischte Stoff an dem blauen Lichte seines glühenden Dampfes als ein neuer und einfacher erkannt werden konnte, wird es wohl gerechtigt erscheinen lassen, wenn wir für denselben den Namen Caesium mit dem Symbol *Cs* vorschlagen, von *caesius*, welches bei den Alten vom Blau des heiteren Himmels gebraucht wird [1]).

1) Bei *Aul. Gell. Noctes Atticae II*, 26. nach *Nigidius Figulus: Nostris autem veteribus caesia dicta est, quae a Graecis γλαυκῶπις, ut Nigidius ait, de colore coeli quasi coelia.*

Behandelt man sächsischen Lepidolith nach einer der bekannten Methoden, durch welche die Alkalien von den übrigen Bestandtheilen getrennt für sich in Lösung erhalten werden, und fällt man eine solche Lösung durch Platinchlorid, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der, im Spectralapparate geprüft, nur die Kaliumlinien erkennen läfst. Wird dieser Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen und zwischendurch im Spectralapparate geprüft, so zeigen sich zwei neue prachtvolle violette Linien auf dem allmählich an Helligkeit abnehmenden Grunde des continuirlichen Kalispectrums zwischen der Strontiumlinie *Sr δ* und der Kaliumlinie Ka *β*. Diese neuen Linien nehmen in dem Maafse, als die Extractionen forgesetzt werden, an Intensität zu, indem sich allmählich noch eine Anzahl neuer in Roth, Gelb und Grün ihnen hinzugesellt. Keine dieser Linien gehört einem der bisher bekannten Elemente an. Unter denselben sind besonders zwei rothe dadurch merkwürdig, dafs sie noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie *A* oder der mit dieser zusammenfallenden Linie Ka *α*, also im alleräufsersten Roth des Sonnenspetrums liegen. Wir schlagen daher für dieses Alkalimetall, mit Beziehung auf jene besonders merkwürdigen dunkelrothen Spectrallinien die Benennung Rubidium vor mit dem Symbol *Rb*, von *rubidus*, welches von den Alten für das dunkelste Roth gebraucht wird [1]).

Bevor wir auf die Spectren des Rubidiums und Caesiums näher eingehen, lassen wir zunächst die Untersuchungen folgen, welche einer von uns ausgeführt hat, um die Natur der beiden neuen Elemente und ihrer wichtigsten Verbindungen festzustellen.

1. Darstellung, Atomgewicht und Vorkommen der Rubidiumverbindungen

Zur Darstellung des reinen Chlorrubidiums würde ein von Erden und Lithion möglichst vollständig befreiter Salz-

1) *Aul. Gellius. Noct. Atticae II*, 26: *Rubidus autem est rufus atrior et nigrore multo inustus.*

rückstand benutzt, der aus ungefähr 150 Kilogramm aufgeschlossenem Sächsischen Lepidolith erhalten war. Die Abscheidung des neuen Elementes und die vorläufige Feststellung seines Atomgewichts gelang auf folgende Weise: Der Salzrückstand wurde im Wasser gelöst und mit ungefähr 100 Grm. Platinchlorid, jedoch bei Weitem nicht bis zur völligen Ausfällung des Kali's, versetzt, der Platinniederschlag 20 Mal, jedesmal mit einem nur kleinen Volumen Wasser, ausgekocht, und die Auskochungen dem ursprünglichen gelösten Salzrückstand wieder hinzugefügt, wobei abermals ein Niederschlag entstand, der ganz wie der erstere ausgekocht wurde. Im Verlaufe der Auskochungen werden die Anfangs dunkel gelbbraun gefärbten Lösungen immer heller, so dafs man leicht dahin gelangt, an der hellen und gleichbleibenden Färbung der Lösung den Zeitpunkt zu erkennen, wo man mit dem Auskochen aufhören kann. Sobald bei Widerholung dieser Operationen die Fällungen des gelösten Salzrückstandes sich bei mehrmaligem Auskochen völlig lösen, kann man die Extraction als beendet ansehen.

Nachdem sämmtliche ausgekochte Platinniederschläge vereinigt und noch einigemale gemeinschaftlich mit kochendem Wasser behandelt sind, werden sie getrocknet und in einem Strom Wasserstoffgas reducirt, wobei ein Gemenge von Platin mit unreinem Chlorrubidium zurückbleibt, aus welchem das letztere durch Wasser extrahirt wird. Diese wässerige Lösung wird verdünnt, kochend abermals durch Platinchlorid gefällt und das Chlorrubidium wie vorher aus der Fällung durch Reduction mit Wasserstoffgas wieder gewonnen.

2,2496 Grm. der so erhaltenen Chlorverbindung, die wir mit *A* bezeichnen wollen, gab 2,7688 Grm. Chlorsilber.

Die untersuchte Salzmasse *A* wurde in ungefähr der 30 fachen Menge Wasser gelöst und kochend abermals mit einer heifsen, ungefähr eben so verdünnten Platinchloridlösung gefällt, wobei sich die Fällung erst nach einigen Augenblicken zu zeigen begann. Dieselbe nahm bei dem Er-

kalten der Flüssigkeit rasch zu und wurde, als die Temperatur ungefähr auf 40° C. gesunken war, filtrirt, reducirt, und aus der reducirten Masse die Chlorverbindung *B* erhalten.

0,9022 Grm. dieser Salzmasse *B* gab 1,0712 Grm. Chlorsilber.

Dieselbe Scheidung wurde abermals mit der Salzmasse *B* wiederholt, wobei als Product die Salzmasse *C* erhalten wurde.

1,3540 Grm. derselben gaben 1,6076 Grm. Chlorsilber.

Bei nochmaliger Anwendung derselben Scheidungsmethode auf das Product *C* wurde eine Salzmasse erhalten, die wir mit *D* bezeichnen.

1,9486 Grm. dieser Masse *D* gab 2,3091 Grm. Chlorsilber.

Die Chlorsilbermengen, welche aus 1 Gewichtstheil Chlorrubidium nach jeder dieser Scheidungen erhalten wurden, betrugen daher für

A	1,2308
B	1,1873
C	1,1873
D	1,1850

Diese Zahlen zeigen, dafs die Producte der drei letzten Darstellungen schon eine constante Zusammensetzung besitzen.

Da die Spectrallinien des Caesiums und Lithiums in dem letzten Product (*D*) schon fast ganz fehlten, die Linie *Ka α* (Taf. V, Fig. 4) aber nur noch so schwach hervortrat, dafs sie in unserem weniger lichtstarken Spectralapparate gar nicht mehr wahrgenommen werden konnte, so wird man die Producte der letzten drei Darstellungen als reines Chlorrubidium betrachten dürfen.

Um einen weiteren Beweis für die Reinheit des auf die angegebene Weise dargestellten Chlormetalls zu erhalten, wurde noch eine andere Scheidungsmethode versucht, von welcher zur Trennung des Caesiums vom Kalium und Rubidium weiter unten Gebrauch gemacht ist. Dieselbe be-

ruht darauf, dafs man die drei ätzend gemachten Alkalien bis ungefähr zum fünften Theile ihrer ganzen Menge kohlensauer macht und die wasserfreie Salzmasse mit Alkohol auszieht. Fände sich neben dem Rubidium noch ein basischeres oder weniger basisches Alkali vor, dessen Atomgewicht nicht das des Rubidiums wäre, so müfste die alkolische Lösung eine andere Zusammensetzung zeigen als der Rückstand. Das, wie erwähnt, ätzend gemachte, in Alkohol gelöste und darauf in Chlorverbindung verwandelte Salz zeigte aber eine mit dem ursprünglichen nicht in Alkohol gelösten Producte übereinstimmende Zusammensetzung. Es gaben nämlich 0,5116 Grm. der Chlorverbindung 0,6078 Grm. Chlorsilber, oder auf 1 Theil der Chlorverbindung 1,1830 Chlorsilber, also sehr nahe mit den obigen Versuchen übereinstimmend. Berücksichtigt man nur die Fällungen der Producte von constanter Zusammensetzung, und nimmt man nach Stafs für das Atomgewicht des Silbers 107,94 und für das des Chlors 35,46 an, so erhält man für das Atomgewicht des Rubidiums, wenn das des Wasserstoffs 1 gesetzt wird,

B	85,31
C	85,32
D	85,55
E	85,24

oder im Mittel

$$Rb = 85{,}36$$

Das Atom des neuen Metalls ist daher über noch einmal so schwer als das des Kaliums. Wenn auch der gefundene Werth noch des Grades von Genauigkeit entbehrt, dessen Atomgewichtsbestimmungen fähig sind, so glauben wir doch, dafs die gefundene Zahl nicht mehr von der Wahrheit abliegt, als diefs bei einem grofsen Theile der als richtig angenommen und ohne Anstand benutzten Atomgewichte der Fall ist. Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs die bei der beschriebenen Darstellung erhaltenen Rückstände, auf dieselbe Weise wie die Hauptsubstanz behan-

delt, noch eine nicht unerhebliche Menge Chlorrubidium lieferten.

Es schien zunächst von Interesse, wenn auch nicht mit grofser Genauigkeit so doch annähernd, die Menge des Rubidiums zu bestimmen, welche im Lepidolith vorkommt. Es wurde dazu der Lepidolith von Rozena bei Hradisko in Mähren benutzt, welcher, wie die Spectralanalyse zeigte, neben dem Rubidium auch noch Spuren von Caesium enthielt.

Die Flüssigkeit aus 13,509 Grm. des mit Kalk aufgeschlossenen Lepidoliths wurde zu diesem Zweck auf gewöhnliche Weise durch Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag, welcher aus Chlorplatinkalium und Chlorplatinrubidium bestand, gab mit Wasserstoff reducirt 2,0963 Grm. Chlorkalium und Chlorrubidium. Beide wurden abermals durch Platinchlorid gefällt und der erhaltene Niederschlag so lange mit *kleinen* Portionen Wasser ausgekocht, bis die Lösungen hellgelb erschienen. Die vereinigten Auskochungen setzten beim Eindampfen und Erkalten von Neuem einen Niederschlag ab, der wie der erstere behandelt wurde. Das Chlorplatindoppelsalz, welches beim Concentriren der Flüssigkeiten zum drittenmal niederfiel, wurde derselben Behandlung unterworfen und diese Operationen so lange wiederholt, bis die Niederschläge beim Auskochen sich in wenig Wasser ohne Hinterlassung eines Rückstandes leicht lösten. Die vereinigten schwerlöslichen Platinniederschläge gaben nach der Reduction mit Wasserstoffgas 0,0421 Grm. Chlorrubidium, welche 0,24 Theilen Rubidiumoxyd in 100 Theilen des untersuchten Lepidoliths entsprechen. Combinirt man dieses Resultat mit einer von Hrn. Cooper im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analyse, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Lepidoliths von Rozena:

Kieselerde .	50,32
Thonerde . .	28,54
Eisenoxyd . .	0,73
Kalkerde . .	1,01
Magnesia . .	0,51
Rubidiumoxyd	0,24
Caesiumoxyd .	Spur
Lithion . . .	0,70
Fluorlithium .	0,99
Fluornatrium .	1,77
Fluorkalium .	12,06
Wasser . .	3,12
	99,99

Eine Reihe spectralanalytischer Prüfungen von Soolmutterlaugen, die wir hier übergehen zu können glauben, da wir bei der Betrachtung des Caesiums darauf zurückkommen werden, hat gezeigt, dafs in den kochsalzhaltigen Quellen nur selten Spuren von Rubidiumverbindungen neben Kali, Natron, Lithion und Caesiumoxyd fehlen, und dafs mithin das Rubidium ein der Menge nach zwar immer noch sehr spärlich aber der Verbreitung nach keineswegs sehr selten vorkommender Körper ist.

2. Metallisches Rubidium und einige seiner Verbindungen.

a. Das Metall.

Da das uns zu Gebote stehende, im Ganzen kaum eine Unze betragende, Material zu einer Reduction des kohlensauren Salzes in hoher Temperatur nicht verschwendet werden konnte, so haben wir uns für den Augenblick nur auf den Versuch beschränkt, das Rubidium elektrolytisch abzuscheiden. Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen Strom, der von einer Graphitstange als der positiven Elektrode zu einem Eisendraht als dem negativen Pole geht, so sieht man an dem letzteren das abgeschiedene Rubidium zur Oberfläche aufsteigen und mit röthlichem Lichte verbrennen. Umgiebt man den Eisenpol mit einem Glasglöckchen, durch welches man während des Versuches trocknes

sauerstofffreies Wasserstoffgas leitet, so hört zwar die Verbrennung auf, allein das Metall sammelt sich dem ungeachtet nicht in dem Glöckchen an, sondern verschwindet in dem Maafse als es entsteht, indem es das Chlorrubidium zu Subchlorür reducirt, welches sich im Chlorid auflöst. Dieses nimmt dadurch in der Nähe des Eisenpols eine intensiv smalteblaue Farbe an. Obgleich sich in der blauen völlig durchsichtigen Masse weder mit bloſsem Auge noch unter dem Mikroskop die geringste Spur einer metallischen Substanz erkennen läſst, zersetzt dieselbe doch das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung einer farblosen Lösung, die stark alkalisch reagirt. Chlorkalium bildet unter denselben Umständen ebenfalls ein blaues Subchlorid.

Wiederholt man den Versuch mit einem Gemisch von gleichen Atomen Chlorrubidium und Chlorcalcium, bei der fast noch unter der Glühhitze liegenden Temperatur, in welcher dieses Doppelsalz schmilzt, so erhält man eine Masse, die, in Wasser geworfen, ebenfalls auf das Lebhafteste Wasserstoff entwickelt, mit welchem bisweilen Spuren von Metallkügelchen an die Oberfläche gerissen werden, die sich von selbst entzünden. Allein in Mengen, um die Eigenschaften genauer untersuchen zu können, erhält man das Metall auch auf diese Weise nicht. Dagegen kann das Amalgam des Rubidiums sehr leicht dargestellt werden, wenn man in einer neutralen, wässerigen concentrirten Chlorrubidiumlösung Quecksilber als negative und einen Platindraht als positive Elektrode anwendet. Das Quecksilber verwandelt sich dabei unter Erhitzung in Rubidiumamalgam, das beim Abkühlen zu einer festen, silberweifsen, brüchigen, krystallinischen Masse gesteht. Dieses Amalgam zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und überzieht sich dabei unter Erhitzung mit einer Schicht von ätzendem Rubidiumoxydhydrat. Das Rubidiumamalgam verhält sich stark elektropositiv gegen Kaliumamalgam, wenn man mit Chlorrubidium oder Chlorkalium aus beiden eine Kette bildet. Das

Kalium kann daher nicht mehr als das elektropositivste Element betrachtet werden; es ist unter den angegebenen Umständen geprüft elektronegativer als Rubidium.

b. Rubidiumoxydhydrat.

Die Darstellung geschieht am besten aus dem schwefelsauren Salze. Man löst dasselbe in der hundertfachen Menge Wasser auf und erhält die Lösung einige Zeit im Kochen, um sie luftfrei zu machen. Fällt man dieselbe darauf allmählich mit Barytlösung, indem man die Flüssigkeit nahe am Kochpunkt erhält, so setzt sich der Niederschlag nach dem Umrühren in wenigen Augenblicken ab, so dafs der Punkt, wo die Schwefelsäure gerade ausgefällt ist, sehr genau getroffen werden kann. Wird die Flüssigkeit rasch in einer Silberretorte eingedampft, so erhält man das Oxydhydrat als eine weifse, etwas ins Grau spielende, poröse Masse, die schon fast unter der Glühhitze in ruhigen Flufs geräth, ihr Hydratwasser beim Glühen nicht verliert und beim Erkalten zu einer spröden, schwer zersprengbaren Masse erstarrt, die einen splitterigen Bruch besitzt und kein deutliches krystallinisches Gefüge zeigt. In der Flamme verflüchtigt sich die Substanz leicht und vollständig; mit Wasser übergossen löst sie sich unter starker Erhitzung. Sie wirkt ätzend wie *Lapis causticus*. An der Luft zerfliefst sie sehr schnell und bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, welche sich schlüpferig zwischen den Fingern anfühlen läfst, die Haut corrodirt und die nach und nach unter Aufnahme von Kohlensäure in einfach und endlich in zweifach kohlensaures Rubidiumoxyd übergeht. Von Alkohol wird die Substanz wie Aetzkali aufgenommen und bildet damit eine syrupdicke Flüssigkeit. In Beziehung auf alkalischen Geschmack und alkalische Reaction steht sie dem ätzenden Kali nicht nach. In Platingefäfsen kann die ätzende Basis nicht geschmolzen werden, sondern greift dieselbe wie Aetzkali an.

0,7200 Grm. derselben gaben 0,9286 Grm. schwefelsaures Salz. Sie besteht daher aus

		Berechnet.	Gefunden.
Rb O	92,36	91,21	90,29
H O	9,00	8,79	9,71
	102,36	100,00	100,00.

Der nicht unerhebliche Ueberschufs im Wassergehalte, welchen die Analyse giebt, erklärt sich aus der Schwierigkeit, die Verbindung völlig frei von Kohlensäure zu erhalten. Ob das Rubidium ein Superoxyd und ein Suboxyd bildet, haben wir noch nicht untersucht.

c. Einfach kohlensaures Rubidiumoxyd.

Das Salz läfst sich am besten aus schwefelsaurem Rubidiumoxyd auf die Weise darstellen, dafs man das letztere mit Barytwasser fällt, und die abfiltrirte ätzende Lösung mit kohlensaurem Ammoniak bis zur Trockenheit abdampft. Der überschüssig zugesetzte Baryt bleibt beim Auflösen der Masse zurück. Die Lösung giebt beim Abdampfen undeutliche Krystalle und Krystallkrusten von wasserhaltigem kohlensauren Rubidiumoxyd, welche bei stärkerem Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen und zuletzt eine wasserfreie sandige poröse Masse zurücklassen, die in der Rothglühhitze schmilzt und beim Erkalten zu einer weifsen, undurchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrt. Das wasserfreie Salz ist im hohen Gerade zerfliefslich und löst sich im Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung. Auf die Haut wirkt es ätzend und corrodirend. Seine alkalische Reaction ist so stark, dafs ausgekochtes Wasser, dem nur $\frac{2}{1000}$ davon zugesetzt ist, noch deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier wirkt. In kochendem absoluten Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich. 100 Theile lösen nur 0,74 Theile davon. Im Platintiegel geschmolzen verliert sie bei höherer Temperatur ihre Kohlensäure nicht. 1,4632 Grm. des längere Zeit geschmolzenen Salzes verlor bei dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,2748 Kohlensäure. Die Zusammensetzung ist daher:

		Berechnet.	Gefunden.
RbO	93,86	80,93	81,22
CO^2	22,00	19,07	18,78
	115,36	100,00	100,00.

d. Zweifach kohlensaures Rubidiumoxyd.

Die wässerige Lösung des neutralen Salzes geht, mit einer Atmosphäre von Kohlensäure in Berührung, leicht in das saure Salz über. Läfst man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so schiefst ein Salz in glasglänzenden, luftbeständigen Krystallen an, die einen prismatischen Habitus zeigen, von denen indessen keine zur Messung geeigneten Individuen erhalten werden konnten. Die Krystalle reagiren nur äufsert schwach alkalisch, besitzen einen salpeterartigen, kühlenden, nicht kaustischen Geschmack. Beim Erhitzen verlieren sie leicht das zweite Atom Kohlensäure. Im Wasser sind sie leicht löslich. Die Lösung giebt beim Kochen Kohlensäure aus, wahrscheinlich unter Bildung von anderthalbfach kohlensaurem Rubidiumoxyd.

0,5416 Grm. einfach kohlensaures Rubidiumoxyd wurden in einem gewogenen Platintiegel in Wasser gelöst und 14 Tage in einer langsam erneuerten Atmosphäre von Kohlensäure sich selbst überlassen. Nachdem die Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet war, wurde die Salzmasse noch einmal mit Kohlensäurewasser befeuchtet und abermals auf dieselbe Weise so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Das Salz wog nun 0,6878 Grm. Es ist daher dem zweifach kohlensauren Kali analog zusammengesetzt und besteht aus

		Berechnet.	Gefunden.
RbO	93,36	63,79	63,72
$2CO_2$	44,00	30,06	
HO	9,00	6,15	
	146,36	100,00.	

e. Salpetersaures Rubidiumoxyd.

Das Salz krystallisirt aus seinen wässerigen Lösungen leicht beim raschen Abkühlen in langen undeutlich ausgebildeten Nadeln. Bei langsamer Krystallisation entstehen meſsbare dihexagonale Prismen mit weniger deutlich ausgebildeten dihexagonalen Pyramiden. Die Krystalle zeigen stets einen vorwiegend prismatischen Habitus. Dem hexagonalen System, welchem dieselben angehören, entspricht das Achsenverhältniſs

$$1 : a = 1 : 0{,}7097$$

dem ein stumpfes Hexagonaldodekaëder mit Polkanten von 78° 40′ und Mittelkanten von 143° 0′ zukommt. Die Pyramidenflächen zeigten sich sehr unvollkommen ausgebildet, so daſs die Winkelmessungen keine sehr groſse Schärfe zuliefsen. Es konnten nur die Flächen $P.\infty P.P2.\infty P2$ Taf. V, Fig. 1 beobachtet werden.

	Gefunden.	Berechnet.
$p - p_1$	149° 49′	150° 0′
$p_1 - p$	149° 53	150° 0′
$r - p$ [1])	129° 20′	

Das salpetersaure Salz des Kali's krystallisirt bekanntlich rhombisch, besitzt aber nach Frankenheim noch eine zweite hexagonale Grundform, deren hemiëdrische Ausbildung ein Rhomboëder mit Polkanten von 106° 40′ giebt. Dieser Form entspricht ein Hexagonaldodekaëder anderer Ordnung beim salpetersauren Rubidiumoxyd, auf daſs ich bei dem salpetersauren Caesiumoxyd zurückkommen werde.

Das salpetersaure Rubidiumsalz ist wasserfrei, hält aber wie Salpeter Decrepitationswasser in den Höhlungen seiner Krystalle eingeschlossen; beim Erhitzen zerknistert es daher stark; bei angehender Glühhitze schmilzt es ohne Zersezzung zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die strahlig krystallinisch erstarrt, bei stärkerem Erhitzen verliert es Sauerstoff und geht in salpetrigsaures Salz über, das mit ätzendem Rubidiumoxyd gemengt ist und daher das Platin stark angreift. In der Flamme am Platindraht verflüchtigt es sich

1) Dieser Winkel diente als Berechnung des Axenverhältnisses.

ohne Rückstand. Im Wasser ist es viel löslicher als Salpeter. 100 Theile Wasser lösen bei 0° C. 20,1, bei 10° C. 435 Theile. Von Salpeter werden bei denselben Temperaturen nur 13,3 und 20,4 Theile gelöst.

2,3543 Grm. des Salzes gaben mit Schwefelsäure zersetzt 2,1306 Grm. schwefelsaures Rubidiumoxyd. Es besteht daher aus:

	Berechnet.	Gefunden.
$RbO = 93{,}36$	63,35	63,36
$NO_5 = 54{,}00$	36,65	36,64
147,36	100,00	100,00.

f. Schwefelsaures Rubidiumoxyd.

Das saure Salz, $\dot{Rb}\ddot{S}_2$, schmilzt wie das entsprechende Kalisalz in angehender Glühhitze, verliert stärker erhitzt unter Aufschäumen die Hälfte seiner Schwefelsäure und hinterläfst einen festen Rückstand, der in der Weifsglühhitze schmelzbar ist. Aus wässeriger Lösung schiefst das neutrale Salz beim langsamen Verdampfen leicht in schönen, grofsen, harten, glasglänzenden Krystallen an, die einem rhombischen System angehören, mit dem Axenverhältnifs von $a : b : c = 0{,}5723 : 1 : 0{,}7522$, dem ein Rhombenoctaëder mit Mittelkanten von 113° 6′ und Polkanten von 131° 6′ und 87° 8′ zukommt. Die Taf. V, Fig. 2, gezeichneten Krystalle zeigen folgende Flächen:

$P . \infty \breve{P}2.$

	Gefunden.	Berechnet.
$o - o$	131° 6′	
$o - o_1$	113° 6′	
$s - o$	130° 36′	130 42
$s - s_1$	112 43	112 46.

Das Salz ist daher mit dem schwefelsauren Kali isomorph, welches nach Mitscherlich folgendes Axenverhältnifs besitzt:

$$a : b : c = 0{,}5727 : 1 : 0{,}7464.$$

Es ist wasserfrei, völlig luftbeständig, von eigenthümlichem, an den des schwefelsauren Kali's erinnernden Geschmack

Beim Erhitzen decrepitirt es und verliert seine Durchsichtigkeit. Am Platindraht in der Flamme verflüchtigt es sich vollständig. 100 Theile Wasser lösen davon bei + 70° C. 42,4 Theile auf. Von schwefelsaurem Kali werden unter denselben Verhältnissen nur 9,58 Theile gelöst.

1,0098 Grm. des Salzes gaben 0,8872 Grm. schwefelsauren Baryt. Es besteht daher aus

		Berechnet:	Gefunden:
RbO	93,36	70,01	69,86
SO_3	40,00	29,99	30,14
	133,36	100,00	100,00.

Mit schwefelsaurer Thonerde verbindet sich das Salz zu Rubidiumalaun, $\dot{Rb}\ddot{S}+\dot{Al}\ddot{S}_3+24\dot{H}$, welcher ausnehmend leicht in grofsen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen anschiefst, die dem regulären System angehören. Aufser den vorherrschenden Flächen *O* treten noch ∞ *O* und ∞ *O* ∞ auf. Die Krystalle sind luftbeständig und verhalten sich im Uebrigen dem Kalialaun durchaus ähnlich.

Mit den schwefelsauren Salzen des Nickeloxyduls, Kobaltoxyduls, der Magnesia etc. tritt das schwefelsaure Rubidiumoxyd ebenfalls zu Doppelsalzen zusammen, die der ausgezeichneten Gruppe des Typus $\dot{Ka}\ddot{S}+\dot{Ni}\ddot{S}+\dot{H}_6$ angehören und mit den entsprechenden Kalidoppelsalzen isomorph sind. Diese Rubidiumdoppelsalze sind schwerer löslich als schwefelsaures Rubidiumoxyd und können leicht in grofsen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Sie zeigen vorzugsweise die Flächen ∞ *P* . 0 *P* . + *P* . *P*∞ . + 2 *P*∞.

h. Chlorrubidium.

Die Verbindung krystallisirt aus ihrer wässerigen Lösung beim schnellen Abdampfen oder Abkühlen sehr undeutlich: erst bei sehr langsamer Verdunstung bilden sich glasglänzende, leicht zerdrückbare Würfel. Aufser den Würfelflächen ∞ *O* ∞ waren keine anderen Combinationen zu beobachten. An der Luft sind die Krystalle beständig; beim Erhitzen decrepitiren sie; stärker erhitzt schmelzen

sie in eben beginnender Glühhitze; in der Flamme am Platindraht verdampfen sie rasch und vollständig. 100 Theile Wasser lösen bei + 1° C. 76,38 Theile, bei + 7° C. 82,89 Theile des Salzes. Von Chlorkalium werden unter denselben Verhältnissen 29,47 und 31,12 Theile gelöst.

0,9740 Grm. gaben 1,1541 Grm. Chlorsilber. Das Salz besteht daher aus

		Berechnet.	Gefunden.
Rb	= 85,36	70,65	70,30
Cl	= 35,46	29,35	29,70
	120,82	100,00	100,00

i. Chlorplatinrubidium.

Rubidiumlösungen werden durch Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag ist hellgelb, setzt sich beim Kochen leicht als feines schweres Pulver ab, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen, glänzenden, honiggelben durchsichtigen regulären Octaëdern besteht. Die Verbindung ist in Alkohol gar nicht, und in Wasser viel schwieriger löslich als Chlorplatinkalium. Von 100 Theilen Wasser werden gelöst

bei 0°,0 C.	0,193 Theile
» 13 ,5	0,135
» 48 ,0	0,195
» 60 ,0	0,263
» 100 ,0	0,641.

Diese Bestimmungen sind Mittelzahlen aus mehreren Versuchen von solcher Uebereinstimmung, dafs man das bei den mitgetheilten Zahlen in der Nähe von 14° C. sich ergebende Löslichkeitsminimum als sicher betrachten kann. Dasselbe spricht dafür, dafs das Salz bei niederen Temperaturen mit einem Wassergehalt krystallisirt. Das Chlorplatin in dem Salze verliert in einem Strome Wasserstoff theilweise schon in der Kälte, beim Erhitzen aber leicht und vollständig sein Chlor unter Zurücklassung von Platin und Chlorrubidium. Um die Analyse auszuführen, wurden 1,9398 Grm. des mit reinem Platinchlorid bereiteten, bei

150° getrockneten Salzes in einem Strome Wasserstoff erhitzt, wobei eine Gewichtsabnahme von 0,4850 Grm. stattfand. Das durch Wasser aus dem Rückstand extrahirte Chlorrubidium wog 0,7891 Grm. und gab 0,9252 Grm. Chlorsilber. Das abgeschiedene Platin wog 0,6620 Grm. Die Zusammensetzung des Salzes ist daher:

			Berechnet.	Gefunden.
Chlorplatin	Pt	91,10	34,08	34,13
	Cl_2	70,92	24,39	25,00
Chlorrubidium	Rb	85,36	29,35	28,88
	Cl	35,46	12,19	11,79
		290,84	100,00	100,00.

Die etwas erhebliche Abweichung der gefundenen Zahlen von den berechneten hat ihren Grund in dem Umstande, dafs die Wasserstoffreduction in einem Tiegel mit durchbohrten Deckel vorgenommen und dabei eine kleine Menge Chlorrubidium mit verflüchtigt wurde.

3. Verbreitung, Darstellung und Atomgewicht der Caesiumverbindungen.

Wir haben dieses Metall bisher nie anders als gemeinschaftlich mit Natrium, Kalium, Lithium und Rubidium in der Natur angetroffen. In reichlichster Menge findet es sich in der Mutterlauge der Dürkheimer Soolquellen, welche zur Gewinnung des Materials gedient haben, mit dem die nachstehende Untersuchung ausgeführt ist.

Um einen Weg zur Abscheidung der reinen Caesiumverbindungen aufzufinden, boten folgende Beobachtungen den ersten Anhaltspunkt dar:

Entfernt man nach den üblichen Methoden die alkalischen Erden aus der Mutterlauge des Dürkheimer Soolwassers, so dafs in der von Ammoniaksalzen durch Glühen befreiten Salzmasse nur noch die der Alkaliengruppe angehörenden Basen vorhanden sind, und fällt man die Lösung der so erhaltenen Salzmasse durch Platinchlorid, so erhält man einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der im Spectralapparat die intensivste Reaction auf Kali, aber noch

keine Spur der blauen Caesiumlinien zeigt. Wird der Platinniederschlag 20 mal mit *wenig* Wasser ausgekocht, so zeigen sich die Auskochungen wie bei der Darstellung der Rubidiumverbindungen immer weniger gelb gefärbt. Prüft man den Niederschlag zwischendurch im Spectralapparate, so werden die Linien $Ka\alpha$ $Ka\beta$ schwächer und schwächer, während allmählich die blauen Caesiumlinien auf dem erblassenden Theile des continuirlichen Kalispectrums zum Vorschein kommen. Das Chlorplatincaesium ist daher wie das Chlorplatinrubidium schwerer in Wasser löslich, als das Chlorplatinkalium. Obgleich das zu diesem unseren ersten Versuche aus 50 Grm. Mutterlauge dargestellte unreine Chlorplatincaesium nicht einmal 1,2 Milligrm. betrug, so haben wir doch, auf die Schärfe und Sicherheit der Spectralreactionen gestützt, keinen Anstand genommen, sogleich eine Darstellung im Grofsen zu versuchen, bei welcher 240 Kilogramm Mutterlauge, die aus 44200 Kilogrm. Soolwasser erhalten war, verwendet wurden. Die Möglichkeit, aus einer so grofsen Menge Rohmaterials die zur folgenden Untersuchung verwandten Caesiumpräparate darstellen zu können, verdanken wir der freundschaftlichen Zuvorkommenheit des Hrn. Dr. Gundelach, durch dessen Vermittelung die erste Verarbeitung des Rohmaterials in einer Sodafabrik auf folgende Weise geschah:

Die Mutterlauge wurde in einem Sulfatofen mit Schwefelsäure behandelt und das erhaltene schwefelsaure Salz mit Wasser, dem etwas Aetzkalk zugesetzt war, längere Zeit gekocht. Nach Entfernung des Kalks aus der wässerigen Lösung durch Kleesalz wurde die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt zum gröfsten Theile ausgefällt und die letzten Antheile derselben mit der noch in Lösung vorhandenen Magnesia durch Barythydrat niedergeschlagen. Die abfiltrirte, darauf mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen eine Salzmasse, die im hiesigen Laboratorium weiter verarbeitet wurde.

Dieselbe hinterliefs, mit starkem Alkohol extrahirt, einen an Caesiumsalz noch ziemlich reichen, 6,5 Kilogrm. wie-

genden Rückstand, dessen weitere Behandlung unter der Bezeichnung Rückstand I. unten angegeben werden wird.

Die alkoholische Lösung wurde mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak vom gröfsten Theile ihres Lithiongehaltes befreit, nach Entfernung des Lithionniederschlags in einem eisernen Gefäfs eingedampft und bis zur völligen Vertreibung der Ammoniaksalze erhitzt. Die ammoniakfreie, mit viel Eisenoxyd gemengte, braune Masse gab eine wässerige Lösung, die zu einer trockenen Salzmasse abgedampft wurde. Diese Salzmasse hinterliefs beim Extrahiren einen Rückstand II, auf dessen weitere Behandlung wir gleich zurückkommen werden.

Der Alkoholextract gab mit Platinchlorid versetzt einen gelben Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser 8,5134 Grm. wog. Dieser Niederschlag, welcher beim Auskochen mit Wasser seine Zusammensetzung schon nicht mehr änderte, zeigte im Spectralapparat die Caesium- und Rubidium-Linien auf das Intensivste. Er bestand daher fast nur noch aus einem Gemenge von Chlorplatinrubidium und Chlorplatincaesium.

Bei der Reduction in einem Strome Wasserstoff verloren obige 8,5134 Grm. $= A$ 1,8719 Grm. $= B$ an Gewicht. Der Rückstand enthielt reines Platin und neutral reagirendes Chlorcaesium und Chlorrubidium. Bezeichnet man die Menge des Chlorplatinrubidiums mit x, die des Chlorplatincaesiums [1]) mit y, so ist

$$x + y = A$$

$$\frac{2\,Cl}{Pt+Rb+3\,Cl}\,x + \frac{2\,Cl}{Pt+Cs+3\,Cl}\,y = B,$$

woraus sich ergiebt

$$x = 35{,}4975\,B - 7{,}65588\,A$$
$$y = 8{,}6559\,A - 35{,}4975\,B.$$

Substituirt man die Werthe von A und B in die Formel, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Niederschlags:

1) Das Atomgewicht des Cs ist hier nach weiter unten mitzutheilenden Versuchen zu 123,35 angenommen.

Chlorplatincaesium	1,2701
Chlorplatinrubidium	7,2433
	8,5134.

Die mit dem Platinchlorid verbundenen Chloralkalien bestehen daher in 100 Theilen aus

Chlorcaesium	16,93
Chlorrubidium	83,07
	100,00.

Der Rückstand II der zweiten Alkoholextraction gab in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt einen gelben Niederschlag, der nach 10 bis 12maligem Auskochen mit Wasser noch 23 Grm. wog. 13,83 Grm. = *A* desselben verloren beim Glühen in einem Wasserstoffstrom 3,182 Grm. = *B* an Gewicht. Die erhaltene Gesammtmenge von 23 Grm. bestand daher aus

Chlorplatincaesium	11,76 Grm.
Chlorplatinrubium	11,24 »
	23,00

Die in dem Niederschlage enthaltenen Chloralkalien enthielten daher in 100 Theilen:

Chlorcaesium	54,89 Grm.
Chlorrubidium	45,11 »
	100,00.

Der Rückstand I wog 6,5 Kilogrm. und bestand zum gröfsten Theile aus Chlorkalium und Chlornatrium. Um das darin noch enthaltene Caesium zu gewinnen, löst man denselben in Wasser und fällt die kochende Lösung mit einer Menge Platinchlorid, die nur 8 bis 10 Tausendtel von dem angewandten Rückstand zu betragen braucht. Indem man den nur durch Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit getrennten Platinniederschlag 15 bis 20mal mit Wasser auskocht und die anfangs sehr gelben, später nur noch schwach gefärbten Auskochungen der ursprünglichen Lösung wieder hinzufügt, erhält man einen zweiten Platinniederschlag aus dieser letzteren, der eben so wie der erste behandelt wird. Hat man diese Operation so lange wiederholt, bis die Platinniederschläge beim Auskochen keinen hellgelben, schwerlöslichen Rückstand mehr hinterlassen, so werden sämmt-

liche durch Auskochen gereinigte Fällungen nach der Reduction durch Wasserstoff mit Wasser extrahirt. Die wäfsrige Lösung enthält dann ein Gemenge von Chlorrubidium mit Chlorcaesium.

Auf diese Weise behandelt gab ein Kilogramm des Rückstandes 1,0348 Grm. eines solchen Gemenges von Chlorcaesium und Chlorrubidium, aus welchem durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 1,1404 Grm. Chlorsilber erhalten wurden.

Bezeichnet man mit A_1 das Gemenge von x_1 Chlorrubidium und y_1 Chlorcaesium, mit B_1 das Gewicht des aus A_1 erhaltenen Chlorsilbers, so ergiebt sich x_1 und y_1 aus den Gleichungen

$$x_1 = 3{,}50963\, B_1 - 3{,}16906\, A_1$$
$$y_1 = 4{,}16906\, A_1 - 3{,}50963\, B_1$$

Mit Hülfe derselben und der Werthe von A_1 und B_1 findet man, dafs in dem gesammten, 6,5 Kilogramm wiegenden Rückstand I enthalten sind:

Chlorcaesium	2,0267 Grm.
Chlorrubidium	4,6995 »
	6,7262 Grm.

Diefs entspricht in 100 Theilen der Zusammensetzung

Chlorcaesium	30,13
Chlorrubidium	69,87
	100,00

Fafst man alle diese Versuche zusammen, so ergiebt sich, dafs aus der Mutterlauge von 44200 Kilogramm Dürkheimer Soolwasser im Ganzen erhalten wurden

9,237 Grm. Chlorrubidium
7,272 » Chlorcaesium.

Diese Bestimmungen können natürlich nicht auf Genauigkeit Anspruch machen. Die gefundenen Zahlen sind aber immerhin genau genug, um den approximativen Werth der Rubidium- und Caesium-Mengen auszudrücken, die im Dürkheimer Soolwasser enthalten sind. Mit Zugrundelegung derselben ergiebt sich nach einer im hiesigen Labo-

ratorium ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung dieses merkwürdigen Mineralwassers in tausend Theilen:

Zweifach kohlensaurer Kalk	0,28350
Zweifach kohlensaure Magnesia . . .	0,01460
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00840
Zweifach kohlensaures Manganoxydul .	Spur
Chlorcalcium	3,03100
Chlormagnesium	0,39870
Chlorstrontium	0,00810
Schwefelsaurer Strontian	0,01950
Chlornatrium	12,71000
Chlorkalium	0,09660
Bromkalium	0,02220
Chlorlithium	0,03910
Chlorrubidium	0,00021
Chlorcaesium	0,00017
Thonerde	0,00020
Kieselerde	0,00040
Freie Kohlensäure	1,64300
Stickstoff	0,00460
Schwefelwasserstoff	Spur
Spuren von phosphorsauren Salzen . .	0,0000
Spuren von Ammoniaksalzen	0,0000
Spuren von unbestimmbaren organischen Stoffen	0,0000
	18,28028.

Die bei dem Salinenbetrieb in Dürkheim erhaltene, von uns benutzte Mutterlauge, welche als Material zu Soolbädern in den Handel kommt, enthält die neuen Chlormetalle schon in einer concentrirteren Form. Dieselbe enthält in 1000 Theilen:

Chlorcalcium	296,90
Chlormagnesium	41,34
Chlorstrontium	8,00
Schwefelsaure Strontianerde	0,20
Chlornatrium	20,98

Chlorkalium	16,13
Bromkalium	2,17
Chlorlithium	11,09
Chlorcaesium	0,03
Chlorrubidium	0,04
	396,88.

Die Mutterlaugen der Soolquellen von Kreuznach, Kissingen und Nauheim zeigten ebenfalls bedeutende Spuren von Rubidium- und Caesiumverbindungen, wie die nachstehenden im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen zeigen.

Soolmutterlauge von Kissingen in 1000 Theilen:

Chlormagnesium	189,59
Schwefelsaure Magnesia	36,01
Chlornatrium	41,37
Chlorkalium	18,72
Bromkalium	10,62
Chlorlithium	12,85
Chlorcaesium	Spur
Chlorrubidium	Spur
	309,16.

Soolmutterlauge von Theodorshall bei Kreuznach in 1000 Theilen:

Chlorcalcium	332,39
Chlormagnesium	32,45
Chlorstrontium	2,86
Chlornatrium	3,44
Chlorkalium	17,12
Bromkalium	6,89
Iodkalium	0,08
Chlorlithium	14,53
Chlorcaesium	bedeutende Spur
Chlorrubidium	Spur
	409,76.

Das Salz, welches aus dieser Mutterlauge auskrystallisirt, scheint von Caesium und Rubidium frei zu seyn. Das-

selbe ist seines grofsen Chlorstrontiumgehaltes wegen merkwürdig. Hr. Sieber, der es im hiesigen Laboratorium analysirt hat, fand folgende Zusammensetzung in 1000 Th.

Chlorcalcium	54,28
Chlormagnesium	2,76
Chlorstrontium	11,19
Chlornatrium	2,01
Chlorkalium	7,98
Wasser	21,78
	100,00.

Es scheint nach diesen Analysen, als ob das Caesium und Rubidium ein in den Soolquellen ziemlich allgemein verbreiteter Körper sey. Aber auch in Quellen, welche dem nicht alkalischen salzarmen salinischen Thermalwassern zuzuzählen sind, findet es sich in nachweisbaren Mengen. Namentlich haben wir es in der Thermalquelle Ungemach in Baden-Baden und in der Höllenquelle daselbst in verhältnifsmäfsig nicht unerheblicher Menge nachweisen können.

Die Ungemachquelle enthält nach einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analyse in 10000 Theilen Wasser:

Zweifach kohlensauren Kalk	1,475
Zweifach kohlensaure Magnesia	0,712
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,010
Zweifach kohlensaures Manganoxydul	Spur
Schwefelsauren Kalk	2,202
Schwefelsauren Strontian	0,023
Schwefelsauren Baryt	geringe Spur
Chlorcalcium	0,463
Chlormagnesium	0,126
Chlornatrium	20,834
Chlorkalium	1,518
Bromkalium	Spur
Chlorlithium	0,451
Chlorrubidium	0,013
Chlorcaesium	Spur

Kieselerde	1,230
Thonerde	0,001
Salpetersäure an Basen gebunden . .	0,030
Ammoniak an Basen gebunden . . .	0,008
Arsenniksäure an Basen gebunden . .	Spur
Phosphorsäure an Basen gebunden . .	Spur
Kupferoxyd an Säuren gebunden	geringe Spur
Unbestimmbare organische Substanzen .	Spur
Freie Kohlensäure	0,456
	29,552.

Auch in dem Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden und des neuerbohrten Sprudels zu Soden bei Frankfurt finden sich neben Lithion- und Strontiansalzen sowohl Caesium- als Rubidiumverbindungen, die sich schon in der Mutterlauge von 6 bis 8 Litre Wasser leicht durch Spectralanalyse im Platinniederschlag nach dem Auskochen desselben mit Wasser nachweisen lassen. In der Asche von Land- und Seepflanzen, im Chilisalpeter und anderen im Handel vorkommenden Alkaliverbindungen haben wir bei Untersuchung kleinerer Mengen weder Caesium noch Rubidium auffinden können.

Nach diesen Betrachtungen über das Vorkommen und die Verbreitung des Caesiums wenden wir uns zu der Trennungsmethode, durch welche die Verbindungen desselben rein erhalten werden können. Wenn, wie fast immer, Kalium, Rubidium und Caesium neben Natrium und Lithium vorhanden sind, so lassen sich zunächst die drei ersteren leicht von den beiden letzteren durch Platinchlorid trennen. Aus den gefällten drei Platindoppelchloriden entfernt man, wie schon oben erörtert ist, das Chlorplatinkalium leicht dadurch, dafs man die Doppelsalze gegen zwanzigmal hintereinander jedesmal mit wenig Wasser auskocht, wobei das leichtlösliche Kalisalz schon zum gröfsten Theile ausgezogen wird. Die jetzt nur noch wenig Kali enthaltenden Platinverbindungen werden in einem Wasserstoffstrome in kaum beginnender Glühhitze, bei welcher das Chlorcaesium

und Chlorrubidium noch nicht schmilzt, reducirt. Man laugt die Chlormetalle aus und löst dieselben in ungefähr der 70 fachen Menge Wasser auf. Von dem rückständigen, wieder in Platinchlorid verwandelten Platin bereitet man eine Lösung von ungefähr gleicher Verdünnung, erhitzt beide zum Kochen und vermischt sie. Hat sich der nach einigen Augenblicken entstehende Niederschlag beim Abkühlen der Flüssigkeit hinlänglich vermehrt, so wird er abfiltrirt, getrocknet und so lange in der eben beschriebenen Weise von neuem behandelt, bis eine Probe davon im Spectralapparate die Linie *Kα* nicht oder kaum mehr zeigt. Der Niederschlag besteht jetzt nur noch aus Chlorrubidium und Chlorcaesium Zur Entfernung des ersteren benutzt man die Löslichkeit des kohlensauren Caesiumoxyds in absolutem Alkohol, welche dem kohlensauren Rubidiumoxyd abgeht.

Die Trennung des Caesiums gelingt indessen durch wiederholte Extraction der kohlensauren Salze mit absolutem Alkohol nur schwierig, da beide ein in Alkohol nicht ganz unlösliches Doppelsalz zu bilden scheinen. Wir haben es daher vorgezogen, die schwefelsauren Basen mit Barytwasser ätzend zu machen und nur ungefähr den fünften Theil derselben durch Eindampfen mit kohlensaurem Ammoniak in einer Silberschaale in kohlensaures Salz zu verwandeln. Alkohol zieht dann aus einem solchen Gemenge das ätzende Caesiumoxyd unter Zurücklassung von caesiumhaltigem kohlensauren Rubidiumoxyd aus. Wiederholt man diese Trennung fünf- bis sechsmal, indem man jedesmal zur Lösung möglichst wenig Alkohol anwendet, so erhält man das Caesiumoxydhydrat frei von Rubidiumoxydhydrat, wie man sich leicht durch Beobachtungen im Spectralapparat überzeugen kann. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs die zahlreichen Rückstände, welche man im Verlaufe der Darstellung erhält, gleich den ursprünglichen Substanzen verarbeitet werden müssen und dafs das bei der Darstellung benutzte Platin ohne erheblichen Verlust leicht wiedergewonnen werden kann.

Zur vorläufigen Bestimmung des Atomgewichts des Caesiums dienten folgende Versuche: Aus dem durch Auskochen möglichst von Kali befreiten Gemenge von Chlorplatinrubidium und Chlorplatincaesium wurde nach der eben beschriebenen Scheidungsmethode das Chlorcaesium getrennt und das Chlor darin als Chlorsilber bestimmt.

0,5219 Grm. gaben 0,4995 Grm. Chlorsilber.

Die geschiedene Substanz wurde zum zweiten Male derselben Scheidung unterworfen.

1,7690 Grm. gaben jetzt 1,6548 Grm. Chlorsilber.

Bei der zum dritten Male wiederholten Scheidung wurde eine Substanz erhalten, von welcher 0,3727 Grm. 0,3402 Grm. Chlorsilber gaben.

Nach der zum vierten Male wiederholten Scheidung gaben 1,3860 Grm. der Chlorverbindung 1,2518 Grm. Chlorsilber.

1,0124 Grm. der zum fünften Male geschiedenen Substanz gaben 0,9144 Grm. Chlorsilber.

Nach der sechsten Scheidung endlich wurden aus 0,4572 Grm. Substanz 0,4126 Grm. Chlorsilber erhalten.

100 Theile der untersuchten Substanz gaben daher:

nach der	ersten	Reinigung	95,708	Chlorsilber,
» »	zweiten	»	93,486	»
» »	dritten	»	91,280	»
» »	vierten	»	90,318	»
» »	fünften	»	90,320	»
» »	sechsten	»	90,245	»

Man sieht aus diesen Zahlen, dafs nach viermaliger Behandlung der Salzmasse mit Alkohol ein Salz erhalten wird, welches bei fortgesetzter gleicher Behandlung constante Zusammensetzung zeigt. Berechnet man daher aus den letzten drei Versuchen das Atomgewicht des Caesiums, so erhält man für dasselbe

	123,31
	123,31
	123,44
Mittel	123,35.

Da viele Rubidium- und Caesiumsalze mit Kalisalzen isomorph sind, so darf die Zahl 123,35 nicht als ein Multiplum oder Submultiplum des Caesiumatoms betrachtet werden. Das neue Metall besitzt daher merkwürdigerweise nächst dem Golde und Iod das gröfste Atomgewicht unter allen einfachen Körpern.

4. Metallisches Caesium und einige seiner Verbindungen.

a. Caesiummetall.

Behandelt man geschmolzenes Chlorcaesium im Kreise einer kräftigen Kohlenzinkbatterie, so zeigen sich ganz dieselben Erscheinungen wie bei Chlorkalium und Chlorrubidium.

Das Caesiumamalgam dagegen erzeugt sich in einer wäfsrigen Lösung des Chlorids unter den beim Rubidium angegebenen Umständen etwas schwieriger. In fester krystallinischer Gestalt kann es nur durch einen sehr kräftigen Strom erhalten werden. Dasselbe ist in dieser Form silberweifs und körnig krystallinisch. Es oxydirt sich an der Luft viel rascher als Rubidiumamalgam und zersetzt das Wasser sehr leicht. Gegen Natrium-, Kalium- und Rubidiumamalgam mit Chlorkaliumlösung als Erregerflüssigkeit verhält es sich positiv elektrisch. Man wird daher das Caesium als den elektropositivsten der jetzt bekannten einfachen Körper betrachten können.

b. Caesiumoxydhydrat.

Das Verhalten des geschmolzenen Chlorcaesiums im Kreise der Säule läfst kaum einen Zweifel, dafs das Metall wie das Kalium ein Suboxyd bildet. Ob es sich mit Sauerstoff zu einem Superoxyd verbindet, was bei seiner grofsen Analogie mit dem Kalium sehr wahrscheinlich ist, haben wir noch nicht untersucht. Das Oxydhydrat, welches wie die entsprechende Rubidiumverbindung dargestellt war, gleicht der letzteren in allen Stücken. Es enthält ein Atom Wasser, welches nicht durch Erhitzen ausgetrieben werden kann, ist in hohem Gerade zerfliefslich, erhitzt sich mit Wasser

auf das Heftigste, und ist mindestens so kaustisch wie Aetzkali oder Rubidiumoxydhydrat. In Alkohol löst es sich leicht zu einer syrupdicken Flüssigkeit.

c. Einfach kohlensaures Caesiumoxyd.

Es wird wie das Rubidiumsalz am einfachsten dadurch erhalten, dafs man eine kochende Lösung von schwefelsaurem Caesiumoxyd mit Barytwasser zersetzt, die ätzende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak zur Trockenheit abdampft und den etwa ausgeschiedenen kohlensauren Baryt durch Filtration trennt. Die syrupdicke Lösung des kohlensauren Salzes schiefst in undeutlichen wasserhaltigen Krystallen an, die an der Luft sehr schnell zerfliefsen. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen leicht in ihrem Krystallwasser und hinterlassen das wasserfreie Salz als eine sandige, zerreibliche, weifse Masse, die mit grofser Begierde Wasser aus der Luft anzieht und dabei zerfliefst. Schon in der Rothglühhitze schmilzt das wasserfreie Salz, ohne in der Weifsglühhitze, wo es zu verdampfen anfängt, seine Kohlensäure zu verlieren. In der Flamme am Platindraht verflüchtigt es sich leicht und vollständig. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt stark alkalisch, fühlt sich seifenartig zwischen den Fingern an und corrodirt die Haut, wenn sie längere Zeit damit in Berührung bleibt. Wasser, welches nur $\frac{1}{1000}$ des Salzes enthält, reagirt noch deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Das kohlensaure Caesiumoxyd besitzt die für ein kohlensaures Alkali merkwürdige Eigenschaft, sich in absolutem Alkohol zu lösen. 100 Theile Alkohol nehmen bei 19° C. 11,1 und bei dem Kochpunkt des Alkohols 20,1 Theile auf. Das Salz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung bei schneller Abkühlung in kleinen körnigen, undeutlichen Krystallen. Bei langsamer Abkühlung und Temperaturen unter 0° C. sieht man bisweilen in einer alkoholischen Lösung, welche neben dem kohlensauren noch viel ätzendes Caesiumoxyd enthält, zolllange blätterige Nadeln entstehen. 0,7921 Grm. des geschmolzenen Salzes verloren bei Behandlung mit verdünnter

Schwefelsäure 0,1120 Kohlensäure. Das Salz besteht daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
CsO	131,35	85,65	85,86
CO_2	22,00	14,35	14,14
	153,35	100,00	100,00.

d. Zweifach kohlensaures Caesiumoxyd.

Eine Lösung von einfach kohlensaurem Caesiumoxyd geht in einer Atmosphäre von Kohlensäure schon nach einigen Tagen in dieses Salz über. Die Lösung bildet, wenn sie in der Luft über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdampft wäre, grofse, undeutlich ausgebildete, gestreifte, luftbeständige Krystalle, die einen prismatischen Habitus zeigen, nur schwach alkalisch reagiren, beim Kochen in wässeriger Lösung Kohlensäure ausgeben und im Aeufsern von dem entsprechenden Rubidiumsalze nicht zu unterscheiden sind. 0,8155 Grm. geschmolzenes einfach kohlensaures Caesiumoxyd nahmen nach längerem Verweilen in einer Kohlensäureatmosphäre und nachherigem Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur um 0,1606 Grm. an Gewicht zu. Die Zusammensetzung des Salzes ist daher:

		Berechnet.	
CsO	131,35	71,25	71,56
$2CO_2$	44,00	23,87	28,44
HO	9,00	4,88	
	184,35	100,00	100,00

e. Salpetersaures Caesiumoxyd.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, ist luftbeständig und schiefst aus seiner wässerigen Lösung in kleinen glasglänzenden Krystallen an, die einen prismatischen Habitus zeigen und an den Prismenflächen besser als an den Enden ausgebildet zu seyn pflegen. Die Krystalle, welche bei 14° C. durch langsame Verdunstung erhalten waren, gehören dem hexagonalen Systeme an und sind mit salpeter-

saurem Rubidiumoxyd isomorph. Die Grundform ist ein stumpfes Hexagonaldodekaëder mit Polkanten von 142° 56′ und Mittelkanten von 78° 58′, dem das Atomverhältnifs

$$1 : a = 1 : 0{,}71348$$

entspricht.

Die Flächen, welche beobachtet werden konnten, Taf. V Fig. 1, sind folgende:

$$P \,.\, \infty P \,.\, P2 \,.\, \infty P2 \,.\, 0P \,.\, \tfrac{1}{4}P$$
$$r \quad p \quad r_1 \quad p_1 \quad o \quad q$$

	Gefunden.	Berechnet.
$p - p_1$	149° 59′	150° 0′
$p_1 - p$	149 58	150 0
$r - p$[1])	129 29	
$r_1 - p_1$	125 28	125 30
$r - r_1$	161 41	161 28
$r - q$	172 0	172 14
$r_1 - o$	144 39	144 30.

Betrachtet man die angenommene Grundform als ein Hexagonaldodekaëder der zweiten Ordnung, so giebt das derselben entsprechende Hexagonaldodekaëder erster Ordnung bei hemiëdrischer Ausbildung ein Rhomboëder mit Polkanten von 106° 40′. Durch diese Form würde das salpetersaure Caesiumoxyd und also auch das salpetersaure Rubidiumoxyd mit Kali- und Natron-Salpeter isomorph seyn; man hat nämlich

Salpetersaures Caesiumoxyd	106° 40′
Salpetersaures Kali . . .	106 30
Salpetersaures Natron . .	106 36.

Bei schneller Krystallisation scheidet sich das Salz in langen, spiefsigen, durch viele longitudinale Höhlungen gestreiften Prismen aus. Es schmeckt genau eben so salzig bitterlich kühlend wie Salpeter, so dafs man beide durch den Geschmack nicht unterscheiden kann.

Erhitzt schmilzt das Salz schon fast unter der Glühhitze zu einem dünnflüssigen Liquidum, das stark erhitzt Sauerstoff ausgiebt und dabei zuerst in salpetrigsaures Caesium-

1) Dieser Winkel diente zur Berechnung der Grundform.

oxyd und dann unter Aufnahme von Wasser aus der Luft in ätzendes Caesiumoxydhydrat übergeht, welches Platin und Glas angreift.

In absolutem Alkohol ist das Salz nur sehr wenig löslich [1]).

Im Wasser ist das salpetersaure Caesiumoxyd etwas schwieriger löslich als das entsprechende Kalisalz; während 100 Theile Wasser bei + 3°,2 C. vom letzteren 16,1 Theile lösen, werden vom Caesiumsalz unter denselben Umständen 10,58 Theile aufgenommen.

3,0567 reines salpetersaures Caesiumoxyd gab mit Schwefelsäure zersetzt und heftig geglüht 2,8233 schwefelsaures Salz. Daraus ergiebt sich:

		Berechnet.	Gefunden.
CsO	131,35	70,87	70,80
NO_5	54,00	29,13	29,20
	185,35	100,00	100,00.

f. Saures schwefelsaures Caesiumoxyd.

Versetzt man kohlensaures Caesiumoxyd mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure und erhitzt man allmählich so entweicht so lange Schwefelsäure, bis die Temperatur nahe zur Glühhitze gestiegen ist. Die Masse bildet dann eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Im Wasser aufgelöst schiefst das so erhaltene saure Salz beim langsamen Verdunsten in kleinen, kurzen, rhombischen Prismen an, mit rechtwinklicher Abstumpfung an den Enden und gleichwinklichen Abstumpfungen an den schärferen Seitenkanten. Die Krystalle gehören einem rhombischen System an. Das Verhältnifs der Horizontalachsen ist annähernd

$$a : b = 1 : 1{,}38.$$

Die Krystalle sind zu schlecht ausgebildet und an der

1) Salpeter ist keineswegs, wie Berzelius angiebt, in Alkohol ganz unlöslich. Die geringe Löslichkeit des Caesiumsalzes in Alkohol kann daher nicht als Unterscheidungsmerkmal beider, wie Einer von uns Anfang geglaubt und angegeben hat, gelten.

Oberfläche zu wenig glänzend, um eine genauere Messung mit dem Reflexionsgoniometer zuzulassen.

Auch das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Horizontalaxen liefs sich nicht ermitteln, da keine deutlichen Flächen an den Endkanten der Prismen auftraten. Die Krystalle sind Fig. 3 dargestellt.

	Gefunden.	Berechnet.
$p - p$ an a	107° 37′	108°
$p - b$	126°	

Das Salz reagirt und schmeckt sehr stark sauer, ist aber an der Luft beständig. Bei schwächerem Erhitzen schmilzt es schon unter der Glühhitze ruhig; bei gesteigerter Temperatur entweicht wasserfreie Schwefelsäure unter heftigem Aufschäumen, indem festes neutrales schwefelsaures Caesiumoxyd zurückbleibt, welches erst bei beginnender Gelbglühhitze wieder flüssig wird.

g. Neutrales schwefelsaures Caesiumoxyd.

Die wässerige Lösung des Salzes besitzt einen faden, hintennach bitteren Geschmack. Die Löslichkeit im Wasser ist viel gröfser als die des entsprechenden Kalisalzes. 100 Theile nehmen bei — 2° C. vom schwefelsauren Caesiumoxyd nicht weniger als 158,7 Theile, vom schwefelsauren Kali aber nur 8,0 Theile auf. Aus der wässerigen Lösung schiefsen beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure kleine, undeutlich ausgebildete, harte Krystalle an, die den Habitus plattgedrückter, kurzer Prismen zeigen und zu bündelförmigen Gruppirungen zusammengewachsen zu seyn pflegen. Diese Krystalle sind wasserfrei, völlig luftbeständig und in Alkohol nicht löslich. Mefsbare Individuen zu erhalten, ist uns nicht gelungen.

Die Analyse wurde durch Umwandlung des kohlensauren Salzes in schwefelsaures ausgeführt. 0,7921 Grm. geschmolzenes kohlensaures Caesiumoxyd gaben 0,8828 Grm. geschmolzenes schwefelsaures Salz. Daraus folgt:

		Berechnet.	Gefunden.
CsO	131,35	76,66	76,85
SO_3	40,00	23,34	23,15
	171,35	100,00	100,00

Mit den schwefelsauren Salzen des Kobaltoxyduls, Nikkeloxyduls, der Magnesia etc. giebt das schwefelsaure Caesiumoxyd eine Reihe sehr leicht und schön krystallisirender Doppelsalze, welche 6 Atome Krystallwasser enthalten und mit den analog zusammengesetzten Salzen des Kalis und Rubidiumoxyds isomorph sind. Die Krystalle zeigten folgende Flächen:

$$0P.\infty P.+P.[P\infty].+2P\infty.\infty P2.$$

Mit schwefelsaurer Thonerde giebt das schwefelsaure Caesiumoxyd ein vierundzwanzig Atome Krystallwasser enthaltendes Doppelsalz, welches wie der entsprechende Kalialaun und Rubidiumoxydalaun regulär krystallisirt.

h. Chlorcaesium.

Neutralisirt man kohlensaures Caesiumoxyd mit Salzsäure und dampft man die Lösung ein, so krystallisirt das Chlorcaesium in kleinen, wasserfreien, undeutlich ausgebildeten Würfeln aus. Bei schneller Krystallisation giebt das Salz wie Salmiak und Chlorkalium ein Haufwerk federförmig gruppirter Krystalle. Das Chlorcaesium schmilzt schon in der angehenden Rothglühhitze und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur viel leichter noch als Chlorkalium in weifsen Dämpfen. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer weifsen undurchsichtigen Masse, die an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst. Bei längerem Glühen an der Luft wird es etwas basisch.

Nach den oben zur Bestimmung des Atomgewichts mitgetheilten Versuchen gaben 1,0124 Grm. Chlorcaesium, dessen Lösung völlig neutral reagirte, 0,9133 Grm. Chlorsilber und 0,0009 Grm. metallisches Silber aus der Filterasche. Diefs entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
Cs	123,35	77,67	77,67
Cl	35,46	22,33	22,33
	158,81	100,00	100,00.

i. Chlorplatincaesium.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Chlorcaesium mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber Niederschlag. Die Farbe desselben ist etwas heller als die des Chlorplatinkaliums, weil er schwerer löslich ist als dieses und daher in einem Zustande feinerer Vertheilung niederfällt. Der Niederschlag ist wasserfrei und besteht aus mikroskopischen, honiggelben, durchsichtigen, regulären Octaëdern. 100 Theile Wasser lösen von der Verbindung

bei	0° C.	0,021	Theile
»	11 »	0,072	»
»	40 »	0,118	»
»	68 »	0,234	»
»	100 »	0,382	»

Auch diese Bestimmungen sind Mittel aus mehreren mit grofser Sorgfalt ausgeführten Versuchen, welche unter einander eine befriedigende Uebereinstimmung zeigten. Da fast alles im Handel vorkommende Platin sehr unrein ist und nicht selten ein 6 bis 8 Procent zu niedriges Atomgewicht zeigt, so haben wir das Platin, mit welchem diese Verbindung sowohl wie das oben zur Analyse benutzte Rubidiumdoppelchlorid dargestellt wurde, zuvor gereinigt. Es geschah diefs durch Schmelzen von Chlorplatinkalium mit einem leichtflüssigen Gemisch von kohlensaurem Kali und Natron in einer Platinschaale, Ausziehen der Masse mit Wasser und Auflösen des Rückstandes in verdünntem Königswasser. Erst nach fünfmaliger Wiederholung dieser Operationen zeigte das Platin ein von 99,1 nur wenig abweichendes Atomgewicht.

Die Analyse des Platindoppelsalzes wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Das in einer schwer schmelzbaren U-förmig gebogenen Glasröhre abgewogene Salz wurde bei 160° C. bis 170° C. im Chlorzinkbade getrocknet und gewogen, durch die in Magnesia eingebettete, schwach glühend erhaltene Röhre ein Strom trocknes Wasserstoffgas geleitet und der dadurch bewirkte Gewichtsverlust bestimmt, das Chlorcaesium vom Platin durch Auskochen getrennt, beide für sich gewogen und endlich noch der Chlorgehalt des Chlorcaesiums durch Silberlösung bestimmt. Der Versuch gab:

Angewandtes Chlorplatincaesium	8,6412 Grm.
Verlust bei der Reduction mit H	1,8725
Abgeschiedenes Platin	2,6138
Abgeschiedenes Chlorcaesium .	4,1544
Erhaltenes Chorsilber	3,7506

Daraus folgt:

			Berechnet.	Gefunden.
Chlorplatin	Pt	99,10	30,14	30,25
	Cl_2	70,92	21,57	21,67
Chlorcaesium	Cs	123,35	37,51	37,35
	Cl	35,46	10,78	10,53
		328,83	100,00	100,00

Es ist nicht ohne Interesse, die Löslichkeit des Chlorplatincaesiums und Chlorplatinrubidiums mit der des Chlorplatinkaliums zu vergleichen. Die Löslichkeit des letzteren ergiebt sich aus folgenden Versuchen, die mit besonderer Sorgfalt ausgeführt wurden und deren Zahlen Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Beobachtungen sind. 100 Theile Wasser lösen

bei 0°,0 C	0,724 Theile Chlorplatinkalium
6 ,8	0,873
13 ,8	0,927
46 ,5	1,776
71 ,0	3,018
100 ,0	5,199

Interpolirt man aus diesen und den für Chlorplatinrubidium und Chlorplatincaesium angegebenen Zahlen die Löslichkeit

für die Temperaturen von 10 zu 10 Grad, so ergeben sich folgende Löslichkeiten in 100 Theilen Wasser:

	Kaliumsalz.	Rubidiumsalz.	Caesiumsalz.
0° C.	— 0,74	— 0,184	— 0,024
10	— 0,90	— 0,154	— 0,050
20	— 1,12	— 0,141	— 0,079
30	— 1,41	— 0,145	— 0,110
40	— 1,76	— 0,166	— 0,142
50	— 2,17	— 0,203	— 0,177
60	— 2,64	— 0,258	— 0,213
70	— 3,19	— 0,329	— 0,251
80	— 3,79	— 0,417	— 0,291
90	— 4,45	— 0,521	— 0,332
100	— 5,18	— 0,634	— 0,377

Fig. 1, Taf. VIII giebt eine graphische Darstellung dieser Löslichkeitsverhältnisse.

4. Reactionen der Rubidium- und Caesiumverbindungen.

Caesium und Rubidium werden weder durch Schwefelwasserstoff noch durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Beide Metalle sind daher stets in der Gruppe zu suchen, welche die Magnesia, das Lithion, Natron und Kali umfafst. Von Magnesia, Lithion und Natron unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Platinchlorid, durch das sie wie Kali gefällt werden. Vom Kali läfst sich weder Rubidiumoxyd noch Caesiumoxyd durch die basenanzeigenden Reagentien unterscheiden. Alle drei werden durch Weinsäure krystallinisch, durch Kieselfluorwasserstoffsäure als opalisirendes, durchscheinendes Pulver, durch Ueberchlorsäure kristallinisch körnig gefällt; alle drei, wenn sie nicht an feuerbeständige Säuren gebunden sind, verflüchtigen sich am Platindraht vollständig und färben die Flamme violet. Zwar erscheint dieses Violet beim Kalium mehr bläulich, beim Rubidium mehr röthlich und beim Caesium noch röthlicher, allein diese kleinen Unterschiede lassen sich nur wahrnehmen, wenn die drei Flammen neben einander betrachtet werden und die verflüchtigten Salze vollkommen rein sind.

Durch ihr Verhalten gegen Reagentien lassen sich daher die beiden neuen Elemente nicht von Kalium unterscheiden. Das einzige Mittel, sie, wenn sie vereinigt vorkommen, zu erkennen, bietet die Spectralanalyse dar.

Die Spectren des Rubidiums und Caesiums sind höchst charakteristisch und zeichnen sich durch grofse Schönheit aus. Bei ihrer Untersuchung und Messung haben wir uns eines vervollkommneten Apparates bedient, der in allen Fällen beim Gebrauch erhebliche Vorzüge vor dem in unserer ersten Abhandlung beschriebenen darbietet. Aufser dem, dafs er bequemer zu handhaben ist, hellere und schärfere Bilder gewährt, erlaubt er die Spectren zweier Lichtquellen auf das Schärfste mit einander zu vergleichen und zeigt gleichzeitig mit den Spectren eine leicht übersichtliche, mit Ziffern versehene Skale.

Der Apparat ist Fig. 7, Taf. III abgebildet. Auf das obere Ende des gufseisernen Fufses *F* ist eine Messingplatte geschraubt, die das Flintglasprisma *P* von 60° brechendem Winkel und das Rohr *A* trägt, welches an dem dem Prisma zugewendeten Ende durch eine Sammellinse, an dem anderen durch eine Platte verschlossen ist, die mit einem vertikalen Spalt versehen ist. An dem Fufse sind weiter zwei Arme so befestigt, dafs sie um eine Axe drehbar sind, von denen der eine das Fernrohr *B* von achtfacher Vergröfserung, der andere das Rohr *C* hält; in dem dem Prisma zugekehrten Ende dieses Rohrs befindet sich eine Sammellinse, in dem anderen eine Skale, die durch Reflexion an der vorderen Prismenfläche sich dem durch das Fernrohr blickenden Beobachter zeigt. Diese Skale ist eine photographische Abbildung einer Millimeterskale, die auf einer Glasplatte in der *Camera obscura* in dem Maafsstabe von etwa $\frac{1}{15}$ hergestellt ist [1]). Sie ist mit Stanniol so weit gedeckt, dafs nur der

1) Diese Millimeterskale war auf einem Glasstreifen gezeichnet, der mit einem dünnen Ueberzuge von Rufs und in Glycerin gelöstem Wachs versehen war. Die Theilstriche und Zahlen, die im durchgehenden Lichte sich hell auf dunklem Grunde zeigten, bildeten sich in der Photographie dunkel auf hellem Grunde ab. Noch zweckmäfsiger wäre es, bei dem

schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist.

Von dem Spalt, der in Fig. 8, Taf. III in gröfserem Maafsstabe dargestellt ist, ist nur die obere Hälfte frei; die untere ist gedeckt durch ein kleines, gleichseitiges Glasprisma, das durch totale Reflexion die Strahlen der Lichtquelle *D* durch den Spalt sendet, während die Strahlen der Lichtquelle *E* frei durch die obere Hälfte desselben treten. Ein kleiner Schirm *S* über dem Prisma hält das Licht von *D* von der oberen Hälfte des Spaltes ab. Bei dieser Anordnung erblickt der Beobachter von den Spectren der beiden Lichtquellen das eine unmittelbar über dem anderen und urtheilt mit Leichtigkeit über die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit ihrer Linien [1]).

Wir beschreiben die Zusammensetzung und Einstellung des Apparates:

Das Fernrohr *B* wird aufserhalb des Apparates so weit ausgezogen, dafs man einen sehr weit entfernten Gegenstand deutlich sieht, und dann in den Ring, der dazu bestimmt ist, es zu tragen, eingeschraubt, wozu es nöthig ist vorher die Schrauben α und β zu lösen. Darauf wird das Rohr *A* an seinen Ort gebracht, die Axe von *B* mit der Axe von *A* ungefähr gleichgerichtet, der Spalt so weit ausgezogen, dafs er dem durch das Fernrohr Blickenden deutlich erscheint, und dieses durch die Schrauben α und β, von denen die eine Druckschraube, die andere eine Zugschraube ist, gegen seinen Träger so fest gestellt, dafs die Mitte des Spalts ungefähr in der Mitte des Gesichtsfeldes sich zeigt. Nun wird das Prisma eingesetzt, nachdem man die Feder, deren oberer Theil in der Zeichnung bei γ sichtbar ist, entfernt hat. Hat das Prisma seine auf dem Messingtischchen bezeichnete Stellung erhalten, bei der seine brechende Kante

Spectralapparate eine Skale anzuwenden, die helle Theilstriche auf dunklem Grunde darbietet. Solche werden in Paris von Salleron und Ferrier in seltener Vollendung angefertigt.

1) Der Apparat ist aus der berühmten optischen und astronomischen Werkstatt von C. A. Steinheil in München hervorgegangen.

in dem durch zwei kleine Leisten gebildeten Winkel sich befindet, so wird jene Feder wieder angeschraubt, welche dazu dient dem Prisma eine feste Lage zu sichern. Richtet man nun die Achse des Rohrs *A* nach einer hellen Fläche, z. B. nach einer Kerzenflamme, so sieht man das Spectrum dieser in der unteren Hälfte des Fernrohrs *B*, wenn man dieses um einen geeigneten Winkel um die Axe des Fufses *F* gedreht hat. Hat man dem Fernrohr diese Stellung gegeben, so befestigt man das Rohr *C* an dem Arme, der es zu tragen bestimmt ist; dreht man dasselbe um einen passenden Winkel um die Axe des Fufses *F* und läfst auf die Skale, die in ihm befestigt ist, Licht fallen, so erblickt man in dem Fernrohr *B* das Spiegelbild dieser Skale, das von der vorderen Fläche des Prisma's *P* herrührt. Dieses Spiegelbild bringt man zur vollkommnen Deutlichkeit, indem man die Skale in der Richtung des Rohrs *C* ein- oder ausschiebt; durch Drehung um die Axe dieses Rohrs macht man die Linie, in der die einen Enden der Theilstriche liegen, parallel mit der Gränzlinie des Spectrums, und durch die Schraube *S* bringt man diese beiden Linien zum Zusammenfallen.

Um die beiden Lichtquellen *D* und *E* richtig einzustellen, kann man zwei Methoden benutzen. Die eine beruht auf den hellen Linien, die in dem Spectrum des inneren Kegels der nicht leuchtenden Gasflamme vorkommen, und die so sorgfältig von Swan untersucht sind. Schiebt man die Lampe *E* bei dem Spalt vorbei, so findet man leicht eine Stellung, bei der diese Linien sichtbar sind; aus dieser Stellung verschiebe man die Lampe langsam nach links so weit, bis diese Linien ganz oder fast ganz verschwunden sind; dann befindet sich der rechte Saum der Flamme vor dem Spalt, und in diesem ist die Perle des zu untersuchenden Salzes zu bringen. Auf entsprechende Weise ist die Lichtquelle *D* einzustellen. —

Die zweite Methode ist diese: Man stellt das Fernrohr *B* so, dafs der hellste Theil des Spectrums einer Kerzenflamme sich ungefähr in der Mitte seines Gesichtsfeldes be-

findet, bringt dann die Kerzenflamme vor dem Ocular in der Richtung seiner Axe an und sucht vor dem Spalt diejenige Lage für das Auge, bei welcher die obere Hälfte des Spaltes am lebhaftesten glänzt; die Lampe *E* stellt man dann so, dafs der Spalt hinter *dem* Theile des Raumes ihrer Flamme erscheint, von welchem nach Einbringung der Perle das meiste Licht ausgeht. Aehnlich findet man den Ort der Lampe *D*, indem man durch das kleine Prisma nach der unteren Hälfte des Spaltes visirt.

Die Schraube ε dient dazu, dem Spalt diejenige Breite zu geben, die der Stärke der Lichtquelle und der Reinheit das Spectrums, die man beabsichtigt, angemessen ist.

Fremdes Licht wird vom Fernrohr abgehalten durch ein schwarzes Tuch, das mit einer kreisförmigen Oeffnung über das Rohr *C* gesteckt und über das Prisma *P* und die Röhre *A* und *B* gehängt ist.

Die Beleuchtung der Skale wird am zweckmäfsigsten durch eine leuchtende Flamme bewirkt, die vor dieselbe gesetzt und deren Licht nöthigenfalls gedämpft wird durch ein Stückchen Seidenpapier, das unmittelbar von der Skale angebracht ist. Mit Leichtigkeit kann man dabei durch Verschieben der Flamme diejenige Helligkeit der Skale erhalten, die für die Lichtstärke des zu beobachtenden Spectrums geeignet ist.

Um von den Spectren des Caesiums und Rubidiums Abbildungen zu erhalten, die zu denjenigen stimmen, welche wir in unserer früheren Abhandlung von den Spectren anderer Metalle veröffentlicht haben, haben wir das folgende Verfahren eingeschlagen:

Das Rohr *C* stellten wir so ein, dafs ein gewisser Theilstrich der Skale, und zwar der mit 100 bezeichnete, auf die Fraunhofer'sche Linie *D* des Sonnenspectrums fiel, und beobachteten die Lage der Fraunhofer'schen Linien *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H* an der Skale. Die gewonnenen Ablesungen mögen *A*, *B*, *C*... genannt werden. Darauf wurde eine Skale durch Interpolation berechnet und dann gezeichnet, deren Theilstriche einzeln den Theilsrichen der Skale des Apparates entsprechen, und bei der die den Ab-

lesungen *A*, *B*, *C*... entsprechenden Punkte so weit von einander abstehen, als die gleichnamigen Linien auf unserer ersten Spectrentafel. Mit Hülfe dieser Skale wurden für die neuen Spectren Curven gezeichnet, deren Ordinaten die Lichtstärken an den verschiedenen Punkten der Skale nach Schätzung ausdrücken. Nach diesen Curven hat der Lithograph die in Fig. 4 Taf. V dargestellten Abbildungen gearbeitet[1]).

Es sind darin, wie in unserer früheren Abhandlung nur diejenigen Linien aufgenommen, welche in Beziehung auf Lage, Schärfe und Intensität die besten Erkennungsmittel abgeben. Wir glauben diesen Umstand hier noch einmal wiederholen und besonders hervorheben zu müssen, weil man sich mehrfach hat verleiten lassen, von Linien, die in unsern Spectren nicht mit verzeichnet sind, auf die Existenz neuer Stoffe zu schliefsen.

Wir haben unter dem zu oberst gezeichneten Sonnenspectrum auch das Kaliumspectrum zur Vergleichung noch einmal aufgeführt, da die merkwürdige Uebereinstimmung, welche die neuen Alkalimetalle mit dem Kalium darbieten, auch in ihren Spectren einen unverkennbaren Ausdruck findet. Alle drei zeigen in ihrem mittleren Theile ein continuirliches, nach beiden Seiten allmählich sich abschwächendes Spectrum, das beim Kalium am lichtstärksten, beim Rubidium weniger und beim Caesium am wenigsten lichtstark ist; ebenso treten bei allen dreien die intensivsten und bezeichnendsten Linien nach dem rothen und blauen Ende hin auf.

Unter den Linien des Rubidiums sind besonders die prachtvollen, mit Rbα und *Rb*β bezeichneten, von aufser-

1) Die Uebereinstimmung dieser Tafel mit unserer früheren Spectrentafel ist keine vollständige, und kann es nicht seyn, da, wie wir uns überzeugt haben, die verschiedenen Abdrücke dieser nicht unerhebliche Unterschiede darbieten. Es thut diefs dem Nutzen dieser Tafeln keinen wesentlichen Abbruch. Hat man mit Hülfe einer Skale, wie sie im Texte beschrieben ist, in unsern Tafeln eine Linie gefunden, deren Lage nahe mit der Lage einer Linie übereinstimmt, die man beobachtet hat, so kann man leich und sicher die Identität beider prüfen, indem man die Stoffe, von denen sie herrühren, gleichzeitig in die beiden Flammen vor dem Spalt bringt.

ordentlicher Intensität und daher zur Erkennung des Metalls am geeignetsten. Weniger intensiv, aber immer noch höchst charakteristisch zeigen sich die Linien Rb δ und Rb γ. Sie sind ihrer Lage nach höchst merkwürdig, da beide jenseits der Fraunhofer'schen Linie *A* fallen und die äufserste derselben schon in einem Theile des Sonnenspectrums liegt, der nur noch bei Anwendung besonderer Hülfsmittel dem Auge sichtbar ist. Die übrigen Linien, welche ohnehin auf den continuirlichen Theil des Spectrums fallen, sind wenig als Erkennungsmittel brauchbar, und erscheinen erst, wenn die Substanz sehr rein und die Lichtstärke eine erhebliche ist. Salpetersaures Rubidiumoxyd, Chlorrubidium, chlorsaures und überchlorsaures Rubidiumoxyd zeigen ihrer grofsen Flüchtigkeit wegen die Linien am intensivsten. Auch schwefelsaures Rubidiumoxyd und ähnliche Salze geben ein sehr schönes Spectrum. Sogar bei dem kieselsauren und phosphorsauren Salze erkennt man dasselbe noch in allen seinen Theilen auf das Deutlichste.

Das Caesiumspectrum ist besonders durch die beiden blauen Linien Cs α und Cs β charakterisirt, die ganz in der Nähe der Linie Cs δ liegen und die sich durch eine aufserordentliche Intensität und Schärfe der Begränzung auszeichnen. Nächst ihnen ist noch die weniger brauchbare Linie Cs γ zu erwähnen. Die auf der Tafel verzeichneten gelben und grünen Linien, welche erst bei grofser Lichtintensität zum Vorschein kommen, sind zur Auffindung kleiner Mengen von Caesiumverbindungen nicht geeignet; sie können aber sehr zweckmäfsig als Anhaltpunkte für die Reinheit solcher Verbindungen benutzt werden. Sie treten viel stärker und schärfer hervor, als die gelben und grünen Linien des Kalispectrums, welche wir aus diesem Grunde in der Figur gar nicht mit angezeigt haben. In Beziehung auf *Deutlichkeit* der Reactionen verhalten sich die verschiedenen Caesiumverbindungen den entsprechenden Rubidiumverbindungen ganz analog; das chlorsaure, phosphorsaure und kieselsaure Salz gaben die Linien noch vollkommen deutlich. Die *Empfindlichkeit* der Reactionen ist bei den Caesiumsalzen

etwas gröfser als bei den entsprechenden Rubidiumverbindungen: Ein 4 Milligrm. schwerer Wassertropfen, der nur 0,0002 Milligrm. Chlorrubidium enthält, läfst noch eben die Linien Rbα und Rbβ mit Deutlichkeit erkennen. Von Chlorcaesium dagegen lassen sich unter denselben Umständen leicht noch 0,00005 Milligrm. mittelst der Linien Csα und Csβ nachweisen.

Kommen Glieder der Alkaligruppe mit Caesium- und Rubidiumverbindungen gemengt vor, so nimmt natürlich die Empfindlichkeit bedeutend ab, wie sich aus folgenden Versuchen ergiebt, bei welchen die gemischten Chlorverbindungen in einem ungefähr 4 Milligrm. wiegenden Wassertropfen am plattgeschlagenen Oehr eines Platindrahtes in die Flamme gebracht wurden:

0,003 Milligrm. Chlorcaesium liefsen sich noch nachweisen, wenn sie auf obige Weise mit der drei- bis vierhundertfachen Menge Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt waren. 0,003 Milligrm. Chlorrubidium war nur eben noch sichtbar, wenn die zugesetzte Menge Chlorkalium oder Chlornatrium nicht mehr als das hundert- bis hundertfunzigfache betrug.

0,001 Milligrm. Chlorcaesium war noch deutlich wahrnehmbar, wenn es sein 1500 faches Gewicht Chlorlithium beigemengt enthielt. 0,001 Milligrm. Chlorrubidium konnte dagegen schon nicht mehr erkannt werden, wenn die zugesetzte Chlorlithiummenge das 600 fache überstieg.

Am Schlusse dieser Abhandlung können wir schon jetzt eine Frage nicht unberührt lassen, auf die wir später noch einmal werden zurückkommen müssen. Unter der grofsen Zahl aller von uns bisher untersuchten Salze, die durch ihre Flüchtigkeit in der Flamme eine spectralanalytische Untersuchung gestatten, haben wir auch nicht ein einziges angetroffen, welches nicht trotz der gröfsten Verschiedenheit der darin mit dem Metall verbundenen Elemente die Lichtlinien des Metalls hervorgebracht hätte. So vielen, unter den verschiedenartigsten Verhältnissen angestellten

Beobachtungen gegenüber, könnte man sich daher leicht zu der Annahme versucht fühlen, dafs in *allen* Fällen die Lichtlinien eines Stoffes ganz unabhängig von den übrigen mit demselben chemisch verbundenen Elementen auftreten und das mithin das Verhalten der Elemente in Beziehung auf das Spectrum ihrer Dämpfe im chemisch gebundenen wie im chemisch ungebundenen Zustande stets dasselbe sey. Und doch ist diese Annahme keineswegs gerechtfertigt: Wir haben mehrfach hervorgehoben, dafs die hellen Linien im Spectrum eines glühenden Gases übereinstimmen müssen mit den Absorptionslinien, die dieses Gas in einem continuirlichen Spectrum von hinreichender Helligkeit hervorruft. Es ist bekannt, dafs die Absorptionslinien des Ioddampfs durch Iodwasserstoffsäure nicht hervorgebracht werden und dafs auf der andern Seite die Absorptionslinien von salpetriger Säure sich nicht bei einem mechanischen Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff wiederfinden. Nichts spricht gegen die Möglichkeit, dafs ein ähnlicher Einflufs der chemischen Verbindung auf die Absorptionslinien, wie es in diesen Beispielen sich bei niederen Temperaturen bemerkbar macht, auch in der Glühhitze stattfinden könne; ändert aber die chemische Verbindung in einem glühenden Gase die Absorptionslinien, so *mufs* sie auch die hellen Linien seines Spectrums ändern.

Aus dieser Erwägung scheint zwar zu folgen, dafs bei gewissen Verbindungen die Spectrallinien der Elemente, bei andern Verbindungen an deren Stelle neue Linien auftreten; allein es ist immerhin möglich, dafs die von uns verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen blieben, sondern zerfielen, so dafs es immer die Dämpfe des freien Metalls waren, welche die Linien desselben erzeugten; und dann erscheint es eben so denkbar, dafs eine chemische Verbindung stets andere Linien zeigt als die Elemente aus welchen sie besteht.

Heidelberg, im Juni 1861.

II. *Ueber das Dichtigkeitsmaximum des Meerwassers.*

In seiner Inaugural-Abhandlung (München 1861) hat kürzlich Hr. C. v. Neumann, aus Curland, die Bestimmung dieses Dichtigkeitsmaximum zum Gegenstand einer abermaligen Untersuchung gemacht. Er bediente sich dabei, ähnlich wie Kopp und einige andere Physiker vor ihm bei reinem Wasser, der Volumenmessung in einem thermometerähnlichen Instrument aus Glas, dessen Ausdehnungscoëfficient sorgfältig bestimmt ward. Diese, für Flüssigkeiten, deren Dichtigkeitsmaximum unterhalb des Gefrierpunkts liegt, besonders geeignete Methode führte für ein Meerwasser, das bei 0° C. das specifische Gewicht 1,0281, bezogen auf Wasser von + 4° C. hatte, zu der Gleichung [1]):

$$V_t = 1 - 0{,}00001841900\,t + 0{,}00000400310\,t^2 + 0{,}00000083712\,t^3,$$

welche das Dichtigkeitsmaximum auf — 4°,7364 C. verlegt. Das angewandte Meerwasser war in Triest, Genua und Helgoland geschöpft und mit einander vermischt. Sein Gefrierpunkt war — 2°,6 C.

Das gefundene Resultat ist gröfser als das von Despretz [2]) (— 3°,67 C., bei Meerwasser von 1,0273 specifischem Gewicht) und Erman [3]) (— 3°,75 C.) erhaltene, würde aber wahrscheinlich mit dem von Marcet (— 5°,25) und Horner (— 5°,56) berechneten übereinstimmen, wenn dabei die Glasausdehnung corrigirt wäre.

1) Worin V_t das Volum bei t Grad.
2) *Compt. rend. IV, p.* 124 *et* 135.
3) Diese Ann. XLI, S. 72.

III. *Ueber die Reibung der Flüssigkeiten;* *von Oskar Emil Meyer aus Varel a. d. Jahde.*

(Schlufs von S. 238.)

IV.

Beobachtungen zur Bestimmung der Reibungsconstanten verschiedener Flüssigkeiten.

§. 5.

1. Atmosphärische Luft und destillirtes Wasser.

Die zuletzt mitgetheilten Beobachtungen genügen zur Berechnung der Reibungscoëfficienten sowohl der atmosphärischen Luft wie des destillirten Wassers. Dieselben ergaben für atmosphärische Luft von 18°,0 C.

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000684$$

Hieraus erhalte ich, indem ich für die Dichtigkeit der Luft den von Biot und Arago beobachteten Werth

$$\varrho_0 = \frac{1}{770}$$

annehme, für die Reibungsconstante der Luft von 18° C.

$$\eta_0 = 0{,}000360.$$

Dieser Werth ist, wie alle im folgenden angegebenen, bezogen auf Centimeter und Sekunden als Einheiten. Andere Beobachter haben Gewichte und Flächen als Einheiten der Reibungsconstanten gewählt, und dieselbe als Druck auf die Flächeneinheit angesehen. Diefs ist nicht streng richtig, da die Reibungsconstante nur eine Zeiteinheit, der Druck deren zwei enthält, so dafs die Reibungsconstante sich zu einem Druck verhält, wie eine Geschwindigkeit zu einer beschleunigenden Kraft. Will man aber mit der Reibungsconstante dennoch die Vorstellung einer Druckkraft verbinden, so geben die von mir berechneten Zahlen den

Druck auf die Fläche eines Quadrat-Centimeters in Grammen an.

Die Reibungsconstante des destillirten Wassers hängt in sehr einfacher Weise von den Seite 233 und 234 berechneten constanten Gröfsen ab. Die ersten derselben haben nämlich nach den Formeln des §. 1 die Bedeutung

$$\frac{T_0^2}{4M}\sqrt{2\pi(\eta\varrho-\eta_0\varrho_0)},\text{ respective }\tfrac{1}{4}\sqrt{2\pi(\eta\varrho-\eta_0\varrho_0)},$$

wo η und ϱ Reibungsconstante und Dichtigkeit des Wassers, η_0 und ϱ_0 die der Luft bezeichnen, und die mit Berücksichtigung der Reibung des Wassers am Stiel der Scheibe (S. 234) berechneten Zahlen sind gleich

$$\frac{T_0^2}{4M}\sqrt{2\pi\eta\varrho},\text{ respective }\tfrac{1}{4}\sqrt{2\pi\eta\varrho}.$$

Bei der numerischen Berechnung zeigt es sich, dafs $\eta_0\varrho_0$ gegen $\eta\varrho$ zu vernachlässigen erlaubt ist. Die Dichtigkeit ϱ des Wassers ist bei 15°,5 C. um weniger als 0,001 von 1 verschieden; ich darf sie also $=1$ setzen. So erhalte ich als Werth der Reibungsconstante des destillirten Wassers bei 15°,5 C. aus der Beobachtung an der

		1.	2.
kleineren Messingscheibe . .	$\eta=$	0,01393	0,01394
Glasscheibe		0,01405	0,01394
gröfseren Messingscheibe . .		0,01328	0,01322
Weifsblechscheibe		0,01308	0,01314.

In der mit 1. bezeichneten Reihe sind diejenigen Werthe zusammengestellt, die ohne Berücksichtigung der Reibung des Wassers an der Axe des Apparats berechnet wurden, in der Columne 2. die mit Rücksicht auf dieselbe berechneten. Beide Reihen stimmen innerhalb der möglichen Fehler mit einander überein. Diese kleine Reibung ist also in der That zu vernachlässigen.

Von den angegebenen Werthen ist der mit Hülfe der gröfsten Scheibe gefundene der am sichersten bestimmte. Es ist also für 15°,5 C. als Werth der Reibungsconstante des destillirten Wassers anzunehmen

$$\eta=0{,}0131.$$

Die Vergleichung dieser Zahl mit der aus denselben Versuchen für die Luft abgeleiteten

$$\eta_0 = 0{,}000360$$

zeigt, dafs die Reibung der Luft bei 18° nur 37 mal kleiner ist als die des Wassers bei 15°,5 C., obwohl die Luft 770 mal dünner ist als das Wasser.

Dieselben Versuche geben zugleich ein Mittel, die Reibungsconstante eines festen Körpers zu bestimmen. Der Widerstandscoëfficient α des Messingdrahts hat nach Gleichung (22) §. 1 (S. 82) die Bedeutung

$$\alpha = \frac{\pi H r^4}{2l},$$

wo r und l Radius und Länge des Drahts, H den Reibungscoëfficienten des Messings bezeichnet. Es ist also

$$H = \frac{2\alpha l}{\pi r^4}.$$

Setze ich hierin die beobachteten Werthe

$$r = 0{,}02 \text{ Cm.} \qquad l = 2{,}5 \text{ par. M.}$$

und

$$\alpha = 0{,}967$$

ein, so finde ich

$$H = 300 \text{ Millionen.}$$

Um sich eine Anschauung von dem ungeheuren Werthe dieser Gröfse zu machen, kann man die etwas ungenaue Vorstellung, die Reibungsconstante als einen Druck anzusehen, benutzen. Man findet dann den kolossalen Druck von 70 Centner auf die Fläche eines Quadratmillimeters. Auf dem Querschnitte eines tordirten Messingdrahts findet also eine Reibung statt, die von derselben Ordnung ist, wie die zweier Messingplatten gegen einander, die durch den Druck von 70 Centner auf die Fläche eines Quadratmillimeters auf einander gepreſst werden. Es ist nicht ohne Interesse, diesen grofsen Druck mit demjenigen zu vergleichen, den der Elasticitätscoëfficient des Messings repräsentirt. Dieser ist nach Savart's Beobachtung über die Ausdehnung von Messingdrähten gleich einem Drucke von 1050 Centner auf die Fläche eines Quadratmillimeters, also noch weit gröfser als der Reibungscoëfficient.

Dieser Reibungs- oder, wenn man diesen Ausdruck zu gewagt finden sollte, elastische Widerstand der festen Körper ist nach dieser Bestimmung als unendlich grofs gegenüber der Reibung des Wassers anzusehen. Um so mehr mufs es überraschen, dafs die Reibung des Wassers und der Luft nicht bedeutender von einander verschieden sind. Es möchte schwer seyn, diese Thatsache aus der gewöhnlichen Hypothese über die Molecular-Constitution der Körper zu erklären, nach der die Molecüle in festen Positionen liegen und diese nur durch äufsere Kräfte verlassen. Denn da nach dieser Vorstellung alle die Erscheinungen, welche man als Molecular-Vorgänge zusammenzufassen pflegt, also auch die Reibung, eine Folge von Kräften sind, die zwischen den einzelnen kleinsten Theilchen thätig sind: so müfste man nach den mitgetheilten Erfahrungen über die Reibung annehmen, dafs die Kräfte, welche die Molecüle der Luft auf einander ausüben, bei weitem gröfser seyen als die zwischen den Theilchen des Wassers wirksamen. Diese Annahme ist aber mindestens unwahrscheinlich.

Dagegen erscheint die beobachtete Thatsache nicht im geringsten auffallend, wenn man sich der Bernoulli-Clausius'schen Ansicht über die Constitution der Gase anschliefst, nach welcher das Wesen des gasförmigen Zustandes in einer sehr raschen geradlinigen Bewegung der einzelnen Molecüle, auch eines anscheinend in Ruhe befindlichen Gases besteht. Besitzt aufserdem das Gas im ganzen oder einzelne Schichten desselben eine Bewegung, so besteht diese neben jener molecularen, ohne dafs eine etwa vorhandene schichtweise Vertheilung der Geschwindigkeit sofort durch dieselbe gestört würde. Denn wie Clausius[1]) aus sehr plausibelen Annahmen entwickelt hat, ist der mittlere Weg, den ein Molecül zurücklegt, bis es die Richtung seiner Bewegung ändert, von nur kleiner absoluter Länge, wenn er auch weit gröfser ist als der mittlere Abstand zweier Molecüle. Indefs hat doch diese Molecu-

1) Diese Annalen Bd. 105. Ueber die mittlere Länge der Wege etc.

lar-Bewegung den Effect, dafs mit der Zeit die Geschwindigkeit der Schichten sich in gewisser Weise ausgleicht, indem durch die Bewegung einzelner Molecüle von den rascher bewegten Schichten Geschwindigkeit an die langsameren übertragen wird. In einer solchen Uebertragung aber besteht gerade die Reibung. Die zwischen zwei Schichten eines Gases durch Reibung übertragene Geschwindigkeit ist demnach die Differenz der Geschwindigkeiten der Gasmolecüle, welche in Folge der Molecular-Bewegung aus einer Schicht in die andere übertreten. Die Menge der übertretenden Gasmolecüle ist um so gröfser, je rascher sich die Gastheilchen in Folge ihrer Molecular-Geschwindigkeit bewegen. Die Reibung ist also ebenfalls um so bedeutender, je gröfser die Molecular-Geschwindigkeit ist. Diese Geschwindigkeit ist bei den Gasen nach Clausius sehr bedeutend. Es wird daher wahrscheinlich, dafs auch die Reibung der Gase verhältnifsmäfsig bedeutend seyn wird. Bildet man die wahrscheinliche Masse der durch die Einheit einer im Gase gedachten Ebene in der Zeiteinheit durchtretenden Molecüle, nach ähnlichen Methoden, wie sie Clausius benutzt[1]), multiplicirt mit der durch sie übertragenen Geschwindigkeit, so findet man diesen Ausdruck der Reibung proportional der mittleren Molecular-Geschwindigkeit. Aufserdem ergiebt sich die der Theorie zu Grunde gelegte Newton'sche Hypothese, dafs die Reibung dem Unterschiede der Geschwindigkeiten der benachbarten Schichten proportional sey, von selbst.

Die Bestimmung der inneren Reibung des Messings kann indefs keinen Anspruch auf grofse Genauigkeit machen, wie folgende 6 Monate früher mit demselben Drahte angestellte Beobachtungen zeigen. Es wurden die Schwingungen des mit dem Bleiringe belasteten Apparats mit der Weifsblechscheibe und ohne Scheibe in Wasser und in der Luft beobachtet. Die Temperatur der Luft wie des Wassers blieb während der ganzen Zeit der Beobachtung constant 12°,4 C.

1) Diese Ann. Bd. 100.

Die angegebenen logarithmischen Decremente beziehen sich auf natürliche Logarithmen. Alle Zahlen sind nach der Methode der kleinsten Quadrate aus einer Reihe von Beobachtungen berechnet.

	Schwingungszeit	Logar. Decr.
Weifsblechscheibe in der Luft	9″,4391	0,00403
» im Wasser	11 ,13	0,4190
Ohne Scheibe » »	7 ,5405	0,00387
» » in der Luft	7 ,5356	0,00145
Weifsblechscheibe » » »	9 ,4383	0,00390.

Diese Beobachtungen lassen sich auf zweifache Weise dazu verwenden, das Verhältnifs der beiden Reibungsconstanten direct zu bestimmen. Der Theil des logarithmischen Decrements, der von der Reibung der Weifsblechscheibe herrührt, ist mit genügender Annäherung gleich dem Unterschiede des für den Apparat mit der Weifsblechscheibe und des für den Apparat ohne Scheibe gefundenen Decrements zu setzen. So finde ich für diesen Theil des Decrements bei den Schwingungen

in der Luft 0,00396 — 0,00145 = 0,00251
im Wasser 0,4190 — 0,0039 = 0,4151

Also verhält sich mit Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} : \sqrt{\eta \varrho} = 0{,}00251 : 0{,}4151 = 1 : 166$$

und daraus

$$\eta_0 : \eta = 1 : 36.$$

Diefs ist in vollständiger Uebereinstimmung mit dem obigen.

Zweitens kann ich, nur mit weit geringerer Genauigkeit, das Verhältnifs beider Constanten aus dem Unterschiede der Schwingungszeiten berechnen, die der Apparat mit Reibung an der Weifsblechscheibe hatte, und der, die er gehabt haben würde, wenn an derselben keine Reibung stattgefunden hätte. Diese letztern berechne ich aus der Schwingungsdauer des Apparats ohne Scheibe, indem ich dieselbe mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnisse der

Trägheitsmomente multiplicire. So erhalte ich die berechneten Schwingungszeiten

in der Luft 9″,4172,
im Wasser 9 ,4234.

Also finde ich das Verhältnifs

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} : \sqrt{\eta \varrho} = (9'',4387 - 9'',4172) : (11'',13 - 9'',4234) = 1 : 78.$$

Diese Zahl ist zwar in sehr geringer Uebereinstimmung mit der aus der Differenz der Exponenten gefundenen; aber sie verdient wegen der Unsicherheit der Berechnung auch wenig Zutrauen.

Berechne ich aus den Beobachtungen nach derselben Methode, wie bei der zuletzt besprochenen Reihe, die Constanten, so finde ich für 12°,4 C.

$$\eta = 0{,}01435; \quad \eta_0 = 0{,}000400; \quad \alpha = 0{,}466.$$

Die Reibungsconstante des Wassers wächst also mit abnehmender Temperatur, möglicher Weise auch die der Luft, woran indefs die Abweichungen der Beobachtungen zweifeln lassen. Die Reibungsconstante des Messings ist nach dieser Beobachtung nur etwas mehr als halb so grofs, wie nach der zuerst angegebenen. Nach weiter unten mitgetheilten Beobachtungen wächst diese Constante mit der Zeit, weil der Draht durch die Schwingungen immer härter wird. Doch mag hier die Differenz auf Beobachtungsfehlern beruhen.

Einen von den beiden angeführten abweichenden Werth von η_0 hat eine Beobachtung an dem bifilar aufgehängten Apparat gegeben. Die Aufhängung war dieselbe, welche bei der Bestimmung des Trägheitsmoments mit Hülfe des Bleirings benutzt wurde; doch lag der Bleiring nicht auf der Scheibe. Die Temperatur der Luft war 24°,0 C. Die nachfolgenden Zahlen sind alle nach der Methode der kleinsten Quadrate aus einer Reihe von Beobachtungen berechnet. Die logarithmischen Decremente beziehen sich auf natürliche Logarithmen.

	Schwingungszeit.	Logar. Decr.	Torsionsmoment jedes Drahts.
Weifsblechscheibe	16″,9441	0,008115	$23{,}202\,\frac{\sigma u}{4l}$
Ohne Scheibe	13″,0421	0,003633	$23{,}133\,\frac{\sigma u}{4l}$

Ich erhalte, wenn ich diese Beobachtungen, wie die andern berechne, für α einen kleinen negativen Werth. Ich setze daher $\alpha = 0$ und erhalte so aus der

ersten Beobachtung $\eta_0 = 0{,}000458$
zweiten » $0{,}000445.$

Ich mufs unentschieden lassen, ob die Abweichung dieser Werthe in der andern Aufhängung des Apparats oder in Beobachtungsfehlern ihren Grund findet. Dafs Beobachtungen bei bifilarer Aufhängung gröfsere Werthe für die Reibung liefern, ist nicht unwahrscheinlich, da bei der Gröfse der beobachteten Amplituden (70° bis 10°) die Hebung und Senkung des Apparats vielleicht nicht ganz zu vernachlässigen ist.

Dafs der Wassergehalt der Luft von nicht bedeutendem Einflufs auf die Gröfse ihrer Reibung ist, beweisen folgende directe Versuche. Nachdem die Luft des Zimmers durch künstliche Mittel (Verdunsten von Wasser vom feuchten Fufsboden) feucht gemacht worden war, beobachtete ich die Schwingungen des Apparats ohne Scheibe und mit der Weifsblechscheibe. Zugleich bestimmte ich den Feuchtigkeitsgrad der Luft durch das August'sche Psychrometer aus der Differenz der Angaben eines trocknen und eines befeuchteten Thermometers, und entnahm hiernach den Werth des Feuchtigkeitsgrades aus der von August berechneten Tabelle. Die angegebenen Zahlen geben das Gewicht des in einem Cubikmeter Luft enthaltenen Wasserdampfs in Grammen an. Die nachfolgenden logarithmischen Decremente beziehen sich auf Briggs'sche Logarithmen. Die Werthe derselben, sowie die der Schwingungszeiten sind nach der Methode der kleinsten Quadrate aus einer Reihe von Beobachtungen berechnet.

	Ohne Scheibe.	Weifsblechscheibe.
Temperatur der Luft . .	19°,54 C.	19°,43 C.
Stand des feuchten Therm.	16°,62 C.	16°,90 C.
Feuchtigkeitsgrad	13,5	12,8
Logarithmisches Decrement	0,000575	0,001475
Schwingungszeit	7″,5359	9″,4373.

Nachdem am folgenden Tage die Luft trocken geworden war, wiederholte ich die Beobachtungen und fand:

	Ohne Scheibe.	Weifsblechscheibe.
Temperatur der Luft . .	19°,35 C.	19°,47 C.
Stand des feuchten Therm.	15°,24 C.	14°,94 C.
Feuchtigkeitsgrad . . .	10,5	10,0
Logarithmisches Decrement	0,000619	0,001595
Schwingungszeit	7″,5348	9″,4375.

Die Reibung der trockneren Luft ist demnach gröfser als die der feuchteren. Ich finde aus den Beobachtungen bei feuchterer Luft

$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000601$; $\eta_0 = 0{,}000279$; $\alpha = 0{,}799$;

dagegen bei trocknerer Luft

$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000652$; $\eta_0 = 0{,}000327$; $\alpha = 0{,}831$.

Die Reibung der trocknen Luft ist also nach diesen Beobachtungen gröfser als die der feuchten.

Durch diefs Resultat bewogen, unternahm ich, die Abhängigkeit der Reibung der Luft von ihrem Wassergehalte in möglichst weiten Gränzen des letzteren zu untersuchen. Es wurde zu dem Ende der Apparat, den ich bisher in freier Luft hatte schwingen lassen, in einen würfelförmigen Glaskasten gebracht, der überall mit Wachs verklebt wurde, aufser an einem kleinen Loche im Deckel, durch das der Draht ging, an dem der Apparat aufgehängt war. Aufserdem waren noch drei Löcher durch den Deckel des Kastens gebohrt, von denen zwei bestimmt waren, die beiden Thermometer des August'schen Psychrometers aufzunehmen. Durch das dritte konnte aus einer mit Wasser gefüllten Retorte Wasserdampf in den Glaskasten eingeleitet werden. Auf dem Boden des Kastens stand eine Schale, die zum

Trocknen der Luft mit englischer Schwefelsäure gefüllt werden konnte.

Von der ersten Beobachtungsreihe, welche ich mit diesem Glaskasten anzustellen gedachte, konnte ich leider nur die Bestimmung der Reibung mit Wasserdampf gesättigter Luft ausführen, da nach Vollendung derselben der Aufhängungsdraht durch eine Erschütterung sich aus der Klemme löste und verbogen wurde. Ich beobachtete bei Anwendung des Apparats mit der Weifsblechscheibe und aufgelegtem Bleiring eine Reihe von Schwingungen, aus der ich durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnete

logarithmisches Decrement	0,001486 in Brigg. Log.
Schwingungszeit	9″,4217;

dabei zeigte das

trockne Thermometer	20°,20 C.
feuchte »	19°,89 C.

Ferner ebenso bei dem Apparat ohne Scheibe:

logarithmisches Decrement	0,000549 in Brigg. Log.
Schwingungszeit	7″,5142
trocknes Thermometer	20°,47 C.
feuchtes »	20°,31 C.

Daraus berechne ich wie oben

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000620: \qquad \eta_0 = 0{,}000296; \quad \alpha = 0{,}486;$$

bei einer mittleren Temperatur von 20° C. und einem Wassergehalt von 17 Grm. Wasser in einem Cubikmeter Luft.

Ich stellte darauf eine Beobachtungsreihe mit einem neuen Drahte an, aber leider ohne Erfolg, da die Widerstandsconstante des durch die Schwingungen noch nicht hinlänglich gehärteten Drahts während der Beobachtung sehr stark zunahm. Ich theile indefs diese Beobachtungsreihe mit, um ein Beispiel von der Veränderlichkeit der Drähte zu geben, die der Ausführung der Beobachtungen äufserst hinderlich ist. Der Bleiring lag auf dem Apparate.

Versuch 1. Wasserdampf eingeleitet.

	Weifsblechscheibe.	Apparat ohne Scheibe.
Logar. Decr. in Brigg. Log.	0,001731	0,000630
Schwingungsdauer	10″,8622	8″,6752
Trocknes Thermometer	17°,59 C.	17°,54 C.
Feuchtes » »	17°,40 C.	17°,37 C.

daraus berechnet

$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000678$; $\eta_0 = 0{,}000353$; $\alpha = 0{,}393$.

Versuch 2. Gewöhnliche Luft.

	Apparat ohne Scheibe.	Weifsblechscheibe.
Logar. Decr. in Brigg. Log.	0,000633	0,0001700
Schwingungsdauer	8″,6768	10″,8643
Trocknes Thermometer	18°,56 C.	19°,96 C.
Feuchtes »	16°,51 C.	16°,55 C.

daraus berechnet

$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000660$; $\eta_0 = 0{,}000335$; $\alpha = 0{,}513$.

Versuch 3. Ueber Schwefelsäure.

	Weifsblechscheibe.	Apparat ohne Scheibe.
Logar. Decr. in Brigg. Logar.	0,001652	0,000643
Schwingungsdauer	10″,8546	8″,6716
Trocknes Thermometer	19°,27 C.	18°,95 C.
Feuchtes »	10°,75 C.	10°,34 C.

daraus berechnet

$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000629$; $\eta_0 = 0{,}000304$; $\alpha = 0{,}781$.

Nach diesen Beobachtungen scheint allerdings die Reibung der Luft mit wachsendem Wassergehalte zuzunehmen. Doch verdienen sie wegen der bedeutenden Aenderung von α anscheinend kein Vertrauen.

Um mich von dieser Aenderung des Widerstandes im Drahte möglichst unabhängig zu machen, verfuhr ich bei einer darauf angestellten Beobachtungsreihe so, dafs ich erst den Apparat ohne Scheibe schwingen liefs, dann mit der Weifsblechscheibe und endlich wieder ohne Scheibe und

aus der ersten und dritten Beobachtung das Mittel nahm. Der Bleiring lag auch bei diesen Versuchen auf der getheilten Scheibe. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Versuchsresultate sind folgende:

	Brigg.-log. Decr.	Schwingungsdauer.	Thermometer trocken.	Thermometer feucht.	Differenz.	Zimmertemp.
			1. Ueber Schwefelsäure.			
App. ohne Sch.	0,000626	8″,6687	15°,94 C.	8°,35 C.	7°,59C	17°,5 C.
Weifsblechsch.	0,001630	10 ,8556	16 ,56	8 ,54	8 ,02	18
App. ohne Sch.	0,000644	8 ,6687	16 ,54	8 ,41	8 ,13	18
Mittel	0,000635	8 ,6687	16 ,24	8 ,38	7 ,86	
			2. Gewöhnliche Luft.			
App. ohne Sch.	0,000600	8″,6733	15°,73	12°,81	2°,92	18°,5
Weifsblechsch.	0,001615	10 ,8687	16 ,83	14 ,59	2 ,24	19 ,5
App. ohne Sch.	0,000648	8 ,6712	16 ,72	14 ,06	2 ,66	19 ,5
Mittel	0,000624	8 ,6722	16 ,22	13 ,43	2 ,79	
			3. Wasserdampf eingeleitet.			
App. ohne Sch.	0,000637	8″,6697	17°,59	17°,27	0°,32	18°,5
Weifsblechsch.	0,001588	10 ,8558	17 ,86	17 ,36	0 ,50	20
App ohne Sch.	0,000649	8 ,6645	18 ,01	18 ,06	-0 ,05	19 ,5
Mittel	0,000643	8 ,6671	17 ,80	17 ,66	0 ,14	

Hieraus berechne ich

1) Wassergehalt: 4,5 Grm. in 1 Cubikmeter Luft,

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000620; \qquad \eta_0 = 0{,}000296.$$

$$\alpha = 0{,}762.$$

2) Wassergehalt: 11 Grm. in 1 Cubikmeter Luft,

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000616; \qquad \eta_0 = 0{,}000292.$$

$$\alpha = 0{,}708.$$

3) Wassergehalt: 15 Grm. in 1 Cubikmeter Luft,

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000593; \qquad \eta_0 = 0{,}000271.$$

$$\alpha = 0{,}807.$$

Diese Zahlen zeigen eine deutliche Abnahme der Reibung mit zunehmendem Wassergehalt.

Wenn auch durch diese Versuche als constatirt anzusehen ist, dafs die Reibung der Luft durch Wassergehalt verringert wird, so kann ich doch nicht verhehlen, dafs der absolute Werth des Reibungscoëfficienten der Luft durch meine Beobachtungen nur sehr ungenau bestimmt ist. Diefs folgt schon aus den oben mitgetheilten Beobachtungen, welche keine grofse Uebereinstimmung zeigen; noch deutlicher aber aus folgender Reihe von Beobachtungen, welche unternommen wurde, das Gesetz der Abhängigkeit des Widerstandscoëfficienten eines Drahtes von seinem Radius und seiner Länge experimentell nachzuweisen. Diese Absicht wurde freilich nicht erreicht, weil die Fehler der Beobachtungen zu bedeutend sind, als dafs man mit genügender Sicherheit aus diesen zwei verschiedene Constanten berechnen könnte. Doch glaube ich die Beobachtungen mittheilen zu müssen, um zu verhüten, dafs man in den ausgeführten Bestimmungen der Luftreibung mehr suche, als sie enthalten. Dieselben können, bei dem gegenwärtigen Stande unsrer Kenntnifs der Elasticität von Drähten, nicht Anspruch auf grofse Genauigkeit machen; aber sie dienen immerhin dazu zu beweisen, dafs die Reibung der Luft im Verhältnifs zu der der tropfbaren Flüssigkeiten nicht so gering ist, wie man nach dem Verhältnifs ihrer Dichtigkeit zu glauben geneigt ist.

Die ersten der mitzutheilenden Versuche wurden mit demselben Aufhängungsdrahte, Messingdraht No. 3, angestellt, mit dem die zuletzt angegebenen zwei Beobachtungsreihen ausgeführt worden waren. Die Drahtlänge wurde mit einem angelegten Maafsstabe bei Belastung durch den Apparat sowohl mit als auch ohne Weifsblechscheibe, immer aber mit dem Bleiringe gemessen; beide Male wurde durch je drei höchstens 0‴,1 von einander abweichende Messungen dieselbe

$$l = 376‴,7 \text{ par. M.} = 849^{mm},8$$

gefunden. Ich beobachtete dann, wie bisher, logarithmisches Decrement und Schwingungsdauer und fand

	Log. Decr. in Brigg. Log.	Schwingungs-dauer.	Temp. im Glaskasten.	Temp. neben dem Drahte.
1) Apparat ohne Scheibe . .	0,000603	8″,6506	15°,0 C.	16°,3 C.
2) Weifsblech-scheibe . .	0,001619	10 ,8429	15 ,4 C.	16 ,6 C.
3) Apparat ohne Scheibe . .	0,000640	8 ,6515	15 ,5	17 ,0
Aus 1 und 3 das Mittel .	0,000622	8 ,6510.		

Hieraus berechne ich

$$\alpha = 0{,}677$$

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000605; \qquad \eta_0 = 0{,}000282.$$

Es wurde dann unter der Belastung durch den Apparat mit Weifsblechscheibe und Bleiring der Draht zur Hälfte in engen Windungen auf eine Glasröhre gewickelt und mit Hülfe eines Maafsstabs mit nach Art eines Stangencirkels verschiebbaren Spitzen und Nonius die Breite der Drahtwindungen gemessen. Sechs übereinstimmende Messungen ergaben, dafs die Breite von 16 Windungen $7^{mm},15$ betrug. Darnach war der Durchmesser des Drahts

$$2r = 0^{mm},447.$$

Mit dem so auf die Länge von

$$l = 211''',9 \text{ par. M.} = 478^{mm},0$$

verkürzten Drahte wurden dann dieselben Beobachtungen wiederholt.

	Log Decr. in Brigg. Log.	Schwingungs-dauer.	Temp. im Glaskasten.	Temp. neben dem Drahte.
1) Apparat ohne Scheibe . .	0,000637	6″,4971	17°,6 C.	18°,1 C.
2) Weifsblech-scheibe . .	0,001579	8 ,1353	18 ,3	18 ,2
3) Apparat ohne Scheibe . .	0,000760	6 ,5064	18 ,2	18 ,1
Aus 1 und 3 das Mittel .	0,000698	6 ,5017.		

Hieraus findet man

$$\alpha = 2{,}023$$

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000651; \qquad \eta_0 = 0{,}000327.$$

Nach Beendigung des Versuchs wurde die Messung der Drahtdicke wiederholt und gefunden, dafs bei Belastung durch den Apparat ohne Scheibe, aber mit Bleiring 21 Drahtwindungen $9^{mm},475$ breit waren, dafs also die Drahtdicke

$$2r = 0^{mm},451$$

war.

Endlich wurden dieselben Beobachtungen angestellt, als der Apparat an einem weit dünneren Drahte, Messingdraht No. 8, hing, der schon etwa 8 Tage dieselbe Belastung getragen hatte und häufig tordirt worden war, um ihm die durch das Ausglühen genommene Härte wiederzugeben. Die Dicke des Drahts wurde durch Messung von 16 Windungen bei beiden Belastungen bestimmt, beide Male betrug diese Breite von 16 Windungen $4^{mm},5$, also war die Dicke des Drahts

$$2r = 0^{mm},281.$$

Ich beobachtete bei einer Länge des Drahts von

$$l = 373''',8 \text{ par. M.} = 843^{mm},2.$$

	Log. Decr. in Brigg. Log.	Schwingungs-dauer.	Temperatur im Kasten.	Temperatur n. d Drahte.
1) Apparat ohne Scheibe . .	0,00129	25″,810	16°,7 C.	17°,5 C.
2) Weifsblech-scheibe . .	0,00363	32 ,334	17 ,9	17 ,8
3) Apparat ohne Scheibe . .	0,00137	25 ,814	17 ,9	18 ,6
Mittel aus 1 und 3 . .	0,00133	25 ,812.		

Hieraus berechnete ich

$$\alpha = 0{,}542$$

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000819; \qquad \eta_0 = 0{,}000516.$$

Ferner beobachtete ich bei einer Länge des Drahts

$$l = 197''',5 \text{ par. M.} = 445^{mm},5.$$

	Log. Decr. in Brigg. Log.	Schwingungs-dauer.	Temperatur im Kasten	Temperatur u. d. Drahte.
1) Apparat ohne Scheibe . .	0,00114	18″,660	18°,1 C.	17°,8 C.
2) Weifsblech scheibe . .	0,00304	23 ,360	18 ,1	17 ,8
3) Apparat ohne Scheibe . .	0,00120	18 ,668	18 ,0	17 ,6
Mittel aus 1 und 3 . .	0,00117	18 ,664		

Hieraus erhalte ich

$$\alpha = 0{,}616$$

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0{,}000791; \qquad \eta_0 = 0{,}000482.$$

Die vier berechneten Werthe von η_0 zeigen so geringe Uebereinstimmung, dafs auf eine grofse Zuverlässigkeit der gleichzeitig berechneten Werthe von α nicht zu rechnen ist. Man darf sich daher auch nicht wundern, dafs sie nicht das aus theoretischen Gründen aufgetellte Gesetz erfüllen, nach welchem α proportional der 4ten Potenz des Radius r des Drahts und umgekehrt proportional der Länge l desselben seyn soll; und man darf diese Abweichung nicht als einen Beweis für die Unrichtigkeit jenes Gesetzes ansehen. Nur beim dünnen Drahte sind die beiden Werthe der Widerstandsconstante wirklich nahezu den Längen umgekehrt proportional.

Um eine Uebereinstimmung zu erreichen, auf die man sichere Schlüsse hätte gründen können, hätte es eines andern Apparats bedurft, als des von mir benutzten, der ursprünglich nur zur Bestimmung der Reibungsconstanten tropfbarer Flüssigkeiten bestimmt war [1]).

Die in nachfolgendem angegebenen Beobachtungen zur Bestimmung der inneren Reibungsconstante verschiedner tropfbarer Flüssigkeiten sind, mit Ausnahme einiger in Brunnenwasser ausgeführten, sämmtlich mit der kleineren Messingscheibe angestellt. Die aus denselben berechneten Werthe der Constanten sind also etwas zu grofs. Wegen

1) Als ich diefs schrieb, hatte ich die Absicht, diese Versuche in etwas andrer Weise wieder aufzunehmen. Ich erfuhr aber inzwischen aus den Baseler Mittheilungen, dafs Hr. Wiedemann mit einer Untersuchung desselben Gegenstandes beschäftigt ist, welche eine vollständige Erledigung der Frage erwarten läfst.

dieser geringen Genauigkeit der Bestimmung habe ich unterlassen, die logarithmischen Decremente aus der beobachteten Reihe von Amplituden nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Ich habe aus mehreren von einander entfernt liegenden Beobachtungen einer Reihe das Decrement berechnet. Diese Art der Berechnung mufste als vollkommen genügend erscheinen, da ich dabei in der Regel Zahlenwerthe erhielt, welche unter einander in den ersten drei Ziffern übereinstimmten.

Ich werde die Resultate der Beobachtungen in tabellarischer Form angeben und dabei bezeichnen durch

ε das logarithmische Decrement der Amplituden in der Flüssigkeit,

ε_0 dasselbe für Schwingungen in der Luft, beide bezogen auf Briggs'sche Logarithmen,

ferner, wie früher, durch

T die Schwingungsdauer in der Flüssigkeit,

T_0 dieselbe in der Luft,

M das Trägheitsmoment des Apparats,

R und δ Radius und Dicke der Scheibe,

ϱ die Dichtigkeit der Flüssigkeit,

und endlich durch η den nach der Formel

$$\eta = \frac{8M^2}{\pi\varrho T_0(R^4+2R^3\delta)^2}\left[(\varepsilon-\varepsilon_0)\frac{2{,}3025}{\pi} + \left((\varepsilon-\varepsilon_0)\frac{2{,}3025}{\pi}\right)^2 + \ldots\right]^2$$

berechneten Reibungscoëfficienten der Flüssigkeit, bezogen auf Centimeter und Sekunden als Einheiten.

2. Destillirtes Wasser.

$M = 7620$; $2R = 50''',12$ par.; $\delta = 0''',60$ par.

Temperatur	ε	$\varepsilon-\varepsilon_0$	T	T_0	η
8°,7 C.	0,0427	0,0380		6″,31	0,01689
10 ,1	0,0415	0,0368		»	0,01575
12 ,5	0,0406	0,0359		»	0,01497
15 ,5	0,0391	0,0344		»	0,01371
17 ,8	0,03075	0,02977	5″,568	5″,463	0,01259
17 ,9	0,0382	0,0335	6 ,43	6 ,31	0,01299
21 ,6	0,0368	0,0321		»	0,01190
23 ,9	0,0359	0,0312		»	0,01123
28 ,5	0,0345	0,0298		»	0,01022
33 ,7	0,0331	0,0284		»	0,00927

Die Dichtigkeit ϱ durfte
auf das sich die Beob
werden.

Nach den früher erv
ist bei

15°,5 C
12 ,4

Fig. 1 Taf. IV stellt
Ordinate ist dem Reibu
Temperatur proportional

Die Constante nimm
beträchtlichem Grade ab.

3.

$M = 12390$; $2R =$

Temperatur	ε	$\varepsilon -$
7°,4 C.	0,1130	0,1
10 ,5	0,1061	0,1
11 ,0	0,1031	0,1
11 ,4	0,1037	0,1
13 ,4	0,1025	0,1
13 ,5	0,1106	0,1
14 ,75	0,1070	0,1
16 ,1	0,0987	0,0
17 ,4	0,1041	0,1
18 ,5	0,0956	0,0
	$M = 7620$;	$2R =$
14°,25 C.	0,0437	0,0
15 ,5	0,0426	0,0
15 ,9	0,0405	0,0
19 ,0	0,0412	0,0

Diese Beobachtungen sind
Ihre geringe Uebereinstim
da das Wasser nicht in
Salzen und absorbirter L

Die Beobachtungen z
nenwassers geringer ist a

4. K

Die Lösung des Kalia
halten, dafs ihr Reibung
des Salzgehalts der Lösu

Eine bei 11° C. concentrirte Lösung von Alaun in Flufswasser (Pregelwasser) wurde nach und nach verdünnt und nach jeder Verdünnung die Reibung bestimmt. Bei den nachfolgenden Angaben des Salzgehalts ist das Verhältnifs des Salzes zum Wasser in der ursprünglichen Lösung als Einheit angenommen.

$M = 76{,}20$; $2R = 50''',12$ par.; $\delta = 0''',60$ par.

Temp.	Lösung	Salzgehalt	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	T	T_0	$\eta\varrho$
14°,4 C.	1	1	0,0440	0,0393	6″,31	6″,45	0,0180
	2	0,9	0,0434	0,0387	»	6 ,44	0,01745
14 ,6	3	0,81	0,0431	0,0384	»	6 ,50	0,0172
14 ,6	4	0,73	0,0426	0,0379	»	6 ,40	0,0167
14 ,55	5	0,58	0,0418	0,0371	»	6 ,48	0,0160
14 ,5	6	0,47	0,0414	0,0367	»	6 ,46	0,01565
13 ,2	6	0,47	0,0419	0,0372	»	6 ,45	0,0161
13 ,1	7	0,37	0,0415	0,0368	»	6 ,45	0,01575
13 ,0	8	0,26	0,0409	0,0362	»	6 ,42	0,0152
13 ,0	9	0,16	0,0405	0,0358	»	6 ,44	0,0149
12 ,9	10	0,08	0,0401	0,0354	»	6 ,44	0,0145
12 ,8	11	0	0,0399	0,0352	»	6 ,43	0,0144

Diese Beobachtungen zeigen deutlich, dafs $\eta\varrho$ der Concentration proportinal sich ändert.

Die letzte Zahl $\eta\varrho = 0{,}0144$ bezieht sich auf Flufswasser von 12°,8; für diese Temperatur ist nach dem obigen der Reibungscoëfficient von destillirtem Wasser 0,0146, von Brunnenwasser 0,0138. Das Flufswasser verhält sich also fast wie destillirtes Wasser.

Aufser den angeführten Beobachtungen, die nicht auf absolutes Maafs reducirt werden können, habe ich einige Versuche mit einer Lösung von Alaun in destillirtem Wasser gemacht, deren Salzgehalt durch Abwägung bestimmt war, und aus ihrem Reibungscoëfficienten nebst dem des destillirten Wassers die lineare Function berechnet, die die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten von der Concentration bestimmt. Die Lösung enthielt in

100 Theilen Wasser 3,650 Theile wasserfreien Alauns,
100 » Lösung 3,521 » » »

sie war also nahezu concentrirt. Die Beobachtungen mit dieser Lösung ergaben:

$M = 7620$; $2R = 50''',12$ par.; $\delta = 0''',60$ par.

Temperatur	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	T_0	η
10°,4 C.	1,0339	0,0475	0,0407	6″,345	0,01927
12 ,15	1,0336	0,0461	0,0393	»	0,01796
22 ,3	1,0313	0,0415	0,0347	»	0,01408

Die so gefundenen Werthe von η, verbunden mit den für destillirtes Wasser beobachteten, geben für den Gehalt von σ Theilen wasserfreien Alauns in 100 Theilen Wasser

bei 10°, 4 C. $\eta = 0{,}01565 + 0{,}000991 \frac{\sigma}{100}$,

12 ,15 $\eta = 0{,}01505 + 0{,}000797 \frac{\sigma}{100}$,

22 , 3 $\eta = 0{,}01170 + 0{,}000652 \frac{\sigma}{100}$.

Die Reibungsconstante der Alaunlösung nimmt also um so weniger mit wachsendem Salzgehalte zu, je höher die Temperatur steigt.

5. Lösung von schwefelsaurem Natron.

$M = 7620$; $2R = 50''',12$ par.; $\delta = 0''',60$ par.; $T_0 = 6''',31$

Lösung.	Salzgehalt.		Temp.	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	η
1	10,425	9,4415	10°,4 C.	1,082	0,0505	0,0459	0,02293
			12 ,6	1,082	0,0485	0,0439	0,02092
			17 ,9	1,082	0,0451	0,0404	0,01763
2	7,7795	7,2176	12 ,4	1,058	0,0459	0,0413	0,01886
			13 ,4	1,058	0,0455	0,0409	0,01849
			18 ,1	1,058	0,04265	0,0380	0,01589
3	5,1600	4,9068	9 ,9	1,0400	0,0455	0,0409	0,01887
			13 ,75	1,0391	0,0435	0,0389	0,01711
			18 ,1	1,0387	0,04115	0,0365	0,01488
4	2,5670	2,5028	10 ,2	1,0180	0,0435	0,0389	0,01737
			12 ,75	1,0180	0,0421	0,0375	0,01611
			18 ,0	1,0175	0,03945	0,0348	0,01380

Fig. 1, Taf. IV enthält die Beobachtungen für Lösung 1 in graphischer Darstellung.

Die angegebenen Werthe des Salzgehalts, die durch Abwägung des Salzes bestimmt sind, beziehen sich auf wasserfreies Salz, und zwar bezeichnet die erste Ziffer den Gehalt an Salz in 100 Theilen Wasser, die zweite denselben in 100 Theilen Lösung.

6. Lösung von schwefelsaurem Kali.

$M = 7620$; $2R = 49''',57$ par.; $\delta = 0''',60$ par.; $T_0 = 5'',7780$.

Lösung.	Salzgehalt.		Temp.	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	η
1	13,298	11,737	17°,5 C.	1,0878	0,0359	0,0349	0,01547
			30 ,3	1,0861	0,0316	0,0306	0,01212
2	8,865	8,143	10 ,95	1,0640	0,0371	0,0361	0,01695
			17 ,9	1,0625	0,03445	0,03343	0,01450
			35 ,0	1,0584	0,0297	0,0287	0,01066
3	4,432	4,244	11 ,6	1,0318	0,03595	0,03493	0,01634
			18 ,0	1,0311	0,0330	0,0320	0,01456
			34 ,4	1,0274	0,0281	0,0271	0,00977

Die an Lösung 1 ausgeführten Beobachtungen sind ebenfalls Fig. 1, Taf. IV graphisch dargestellt. Die Reibung nimmt nach den angegebenen Zahlen mit wachsendem Salzgehalte zu; die Abweichung hiervon in den mittleren der auf Lösung 2 und 3 bezüglichen Beobachtungen kann nur in Beobachtungsfehlern ihren Grund haben. Ueber die Angabe des Salzgehalts gilt das oben bemerkte.

7. Lösung von salpetersaurem Natron.

$M = 7620$; $2R = 50''',12$ par.; $\delta = 0''',60$ par.

Lös.	Salzgehalt		Temp.	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	T_0	T	η
1	82,62	45,24	17°,9 C.	1,3625	0,0696	0,0650	6'',31	6'',65	0,03515
2	57,11	36,35	12 ,8	1,283	0,0610	0,0566	»		0,02986
			17 ,0	1,280	0,0581	0,0535	»	6'',52	0,02663
			23 ,3	1,277	0,0545	0,0499	»		0,02310
3	35,26	26,07	- 3 ,0	1,200	0,0645	0,0590	6'',45		0,03402
			14 ,1	1,195	0,0509	0,0463	6'',31		0,02114
			16 ,5	1,192	0,0495	0,0449	»		0,01989
			23 ,9	1,191	0,0457	0,0411	»		0,01659
4	16,31	14,02	- 2 ,35	1,100	0,0545	0,0490	6'',45		0,02526
			9 ,3	1,0988	0,0463	0,0417	6'',31		0,01853
			16 ,5	1,0955	0,0422	0,0376	»	6'',49	0,01502
			24 ,1	1,0950	0,0398	0,0352	»		0,01313

Die graphische Darstellung in Fig. 1, Taf. IV. Der Salzgehalt ist wie oben angegeben.

8. Lösung von salpetersaurem Kali.

$M = 7620$; $2R = 50''',12$ par.; $\delta = 0''',60$ par.; $T_0 = 6'',345$.

Lösung	Salzgehalt		Temp.	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	η
1	16,760	14,355	10°,55 C.	1,0981	0,0442	0,0374	0,01474
			10 ,7	1,0980	0,0435	0,0367	0,01418
			12 ,7	1,0978	0,0422	0,0354	0,01317
			17 ,85	1,0958	0,0412	0,0344	0,01245
			21 ,65	1,0951	0,0393	0,0325	0,01108
2	11,812	10,566	10 ,45	1,0705	0,0440	0,0372	0,01496
			23 ,2	1,0666	0,0392	0,0324	0,01131
3	7,698	7,148	10 ,42	1,0477	0,0438	0,0370	0,01511
			23 ,8	1,0439	0,0386	0,0318	0,01112
4	4,795	4,575	10 ,5	1,0297	0,0437	0,0369	0,01512
			23 ,5	1,0268	0,0383	0,0315	0,01135

Die Lösung des Kalisalpeters zeichnet sich demnach vor den vier früher erwähnten Salzen dadurch aus, dafs mit wachsendem Salzgehalte die Reibungsconstante abnimmt.

Die Beobachtungen an der Lösung 1 sind ebenfalls Fig. 1, Taf. IV dargestellt. Der Salzgehalt ist wie bei den andern Lösungen angegeben.

Nach den unter 4 bis 8 verzeichneten Beobachtungen habe ich den für 17°,9 C. Temperatur geltenden Werth der Reibungsconstante jeder untersuchten Lösung berechnet und so folgende Tabelle erhalten.

	Lösung	Salzgehalt		η	ϱ
Destillirtes Wasser				0,01299	
Kalialaunlösung		3,650	3,521	0,01576	1,0326
Lös. v. schwefelsaur. Natron	1	10,425	9,4415	0,01763	1,082
	2	7,7795	7,2176	0,01600	1,058
	3	5,1600	4,9068	0,01500	1,0387
	4	2,5670	2,5028	0,01384	1,0175
Lös. v. schwefelsaurem Kali	1	13,298	11,737	0,01537	1,0878
	2	8,865	8,143	0,01450	1,0625
	3	4,432	4,244	0,01459	1,0311
Lös. v. salpetersaur. Natron	1	82,62	45,24	0,03515	1,3625
	2	57,11	36,35	0,02613	1,280
	3	35,26	26,07	0,01926	1,192
	4	16,31	14,02	0,01467	1,0954
Lös. v. salpetersaurem Kali	1	16,760	14,355	0,01243	1,0958
	2	11,812	10,566	0,01283	1,0683
	3	7,698	7,148	0,01288	1,0456
	4	4,795	4,575	0,01297	1,0280

Diese Bestimmungen, mit Ausnahme der auf die dritte Lösung von schwefelsaurem Kali bezüglichen, die fehlerhaft zu seyn scheint, sind in Fig. 2, Taf. IV graphisch dargestellt; und zwar ist die Reibungsconstante als Function der in 100 Theilen Lösung enthaltenen Salzmenge dargestellt. Alle so erhaltenen Curven haben das Ansehen von algebraischen Curven zweiten Grades. Diefs ist auch aus theoretischen Gründen sehr wahrscheinlich.

Die innere Reibung einer Salzlösung besteht aus drei Theilen, der gegenseitigen Reibung der Wassertheilchen an einander, der Reibung des Wassers gegen das flüssige Salz und umgekehrt des Salzes gegen das Wasser, und endlich der inneren Reibung des Salzes. Die Reibung mufs um so gröfser seyn, je dichter der reibende und je dichter der geriebene Bestandtheil ist: denn je öfter sich zwei Theilchen bei der Bewegung antreffen, um so gröfser ist die Reibung des Mediums. Man kann hiernach als sehr wahrscheinliche Formel für den Reibungscoëfficienten einer Lösung

$$\eta = \eta_w \varrho_w^2 + 2\eta_{w,s}\varrho_w\varrho_s + \eta_s\varrho_s^2$$

aufstellen, wo ϱ_w die Dichtigkeit des Wassers in der Lösung, ϱ_s die des gelösten Salzes bezeichnet, und wo ferner η_w, $\eta_{w,s}$, η_s die Werthe der drei Arten der Reibung für die Dichtigkeiten 1 bedeuten. Nun ist, wenn σ das Verhältnifs des in der Lösung enthaltenen Salzes zum Wasser und ϱ die Dichtigkeit der Lösung bezeichnet,

$$\varrho_w = \frac{1}{1+\sigma}\varrho; \qquad \varrho_s = \frac{\sigma}{1+\sigma}\varrho.$$

Also wird obige Formel

$$\eta = [\eta_w + 2\eta_{w,s}\sigma + \eta_s\sigma^2]\left(\frac{\varrho}{1+\sigma}\right)^2.$$

Nun ist angenähert, wenn die Dichtigkeit des Wassers $=1$ gesetzt wird,

$$\varrho = 1+\sigma,$$

da die bei der Lösung eintretende Contraction meistens gering ist. Also ist auch angenähert

$$\eta = \eta_w + 2\eta_{w,s}\sigma + \eta_s\sigma^2,$$

die Form des Gesetzes, nach welchem der Reibungscoëfficient einer Lösung von der Concentration σ der Lösung abhängt. Indessen ist zu bemerken, dafs diese angenäherte Form für solche Salzlösungen nicht gültig seyn kann, die, wie die des Kalisalpeters, eine geringere Reibung besitzen als das Wasser; sonst müfste man die der Vernunft widerstreitende Annahme negativer Reibungscoëfficienten machen.

Ich habe aus den in der letzten Tabelle zusammengestellten Beobachtungen die Coëfficienten $\eta_{,,}$ und η, für die vier Salze für 17°,9 C. nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, indem ich den Reibungscoëfficienten des Wassers als zu 0,01299 fest bestimmt annahm, und so gefunden, dafs die an den Natronsalzen angestellten Beobachtungen sich durch eine Formel von der angegebenen Gestalt mit nur positiven Coëfficienten aufserordentlich gut darstellen lassen. Für *schwefelsaures Natron* erhalte ich die Formel

$$\eta = [0{,}01299 + 2 \,.\, 0{,}01902 \,.\, \sigma + 0{,}1262 \,.\, \sigma^2] \left(\frac{\varrho}{1+\sigma}\right)^2.$$

Setze ich in diese Formel die Werthe von σ und ϱ aus der Tabelle ein, so erhalte ich folgende berechnete Werthe von η, die ich mit den beobachteten zusammenstelle.

Lösung	$100 \,.\, \sigma$	ϱ	η berechnet	η beobachtet
1	10,425	1,082	0,01760	0,01763
2	7,7795	1,058	0,01610	0,01600
4	5,1600	1,0387	0,01492	0,01500
3	2,5670	1,0175	0,01383	0,01384

Die Abweichungen der berechneten und beobachteten Werthe sind von der Ordnung der Beobachtungsfehler.

Für *salpetersaures Natron* erhalte ich die Formel

$$\eta = [0{,}01299 + 2 \,.\, 0{,}00671 \,.\, \sigma + 0{,}05718 \,.\, \sigma^2] \left(\frac{\varrho}{1+\sigma}\right)^2,$$

deren Coëfficienten weit kleiner sind. Indem ich aus dieser Formel die einzelnen den Beobachtungen entsprechenden Werthe von η zurückberechne, erhalte ich folgende

Tabelle, welche denselben Grad von Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung zeigt.

Lösung	$100 . \sigma$	ϱ	η berechnet	η beobachtet
1	82,62	1,3625	0,03513	0,03515
2	57,11	1,280	0,02609	0,02613
3	35,26	1,192	0,01928	0,01928
4	16,31	1,0954	0,01481	0,01467

Beim *schwefelsauren Kali* erhalte ich aus den drei angegebenen Beobachtungen einen negativen Werth von η_0. Ich gelange indefs zu einer ziemlichen Uebereinstimmung, wenn ich diesen Coëfficienten gleich Null setze und allein η_{∞} aus den Beobachtungen bestimme. So erhalte ich für diefs Salz

$$\eta = [0{,}01299 + 2 . 0{,}01413 . \sigma] \left(\frac{\varrho}{1+\sigma}\right)^2$$

und rückwärts folgende beobachtete und berechnete Werthe

Lösung	$100 . \sigma$	ϱ	η berechnet	η beobachtet
1	13,298	1,0878	0,01544	0,01537
2	8,865	1,0625	0,01476	0,01450
3	4,432	1,0311	0,01389	0,01459

Ebenso wird η_0 beim *salpetersauren Kali* negativ. Indem ich es $= 0$ setze, erhalte ich die Formel

$$\eta = [0{,}01299 + 2 . 0{,}00369 . \sigma] \left(\frac{\varrho}{1+\sigma}\right)^2$$

und aus dieser Werthe von η, welcher mit den Beobachtungen genügend übereinstimmen.

Lösung	$100 . \sigma$	ϱ	η berechnet	η beobachtet
1	16,760	1,0958	0,01253	0,01243
2	11,812	1,0683	0,01266	0,01283
3	7,698	1,0456	0,01278	0,01288
4	4,795	1,0280	0,01289	0,01297

In ähnlicher Weise werden sich auch Beobachtungen durch Formeln darstellen lassen, welche mit Lösungen an-

gestellt sind, welche zwei Salze enthalten. Ich habe in der That Beobachtungen mit solchen *gemischten Lösungen* angestellt; ich habe jedoch unterlassen, aus denselben ähnliche Interpolationsformeln zu berechnen, weil bei der grofsen Zahl der in denselben enthaltenen Coëfficienten und den geringen Gränzen, in denen der Salzgehalt geändert war, die Zahlenwerthe zu unsicher ausgefallen seyn würden. Ich unternahm diese Beobachtungen in der Hoffnung, aus der Reibung einer solchen gemischten Lösung vielleicht bestimmen zu können, in welcher Form in derselben zwei Salze enthalten sind, welche ihre Bestandtheile durch Wahlverwandtschaft austauschen können. Durch die ausgeführten Beobachtungen ist diese Frage zwar nicht zu entscheiden; doch halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dafs bei sehr leicht löslichen Salzen dieselbe auf diesem Wege beantwortet werden könne. Ich beschränke mich hier auf die einfache Mittheilung meiner Beobachtungen. Die angewandten Lösungen wurden durch Mischung gemessener Volumina einfacher Lösungen erhalten. Aus dem Salzgehalte und der Dichtigkeit der einfachen Lösungen nebst der Dichtigkeit der Mischung ist der Salzgehalt der Mischung ziemlich einfach zu berechnen.

9. Mischung von Kali- und Natronsalpeter-Lösung.

$M = 7620$; $2R = 49'',57$ par.; $\delta = 0'',60$ par.; $T_0 = 6'',627$.

Salzgehalt in 100 Thln. Wasser.		Temperatur	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	η
Kalisalpeter	Natronsalpeter					
0	13,014	16°,9 C.	1,0802	0,0374	0,0363	0,01477
5,112	9,042	16 ,2	1,0866	0,0371	0,0360	0,01446
7,689	7,040	16 ,2	1,0888	0,0363	0,0352	0,01375
11,569	4,018	15 ,5	1,0924	0,0362	0,0351	0,01362
13,928	2,200	16 ,0	1,0945	0,0357	0,0346	0,01320

Da der Reibungscoëfficient des destillirten Wassers bei 16° C. nach den obigen Bestimmungen 0,0135 beträgt, so folgt, dafs eine Lösung, welche etwa 4 Proc. Natronsalpeter und 12 Proc. Kalisalpeter enthält, bei dieser Temperatur dieselbe Reibung wie Wasser besitzt.

10. Mischung von schwefelsaurem und salpetersaurem Natron.

$M = 7620$; $2R = 49''',57$ par.; $\delta = 0''',60$ par.; $T_0 = 6'',627$.

Salzgehalt in 100 Theilen Wasser: 5,856 trocknes schwefelsaures Natron
5,706 » salpetersaures »

Temp.	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	η
15°,8 C.	1,0863	0,0394	0,0383	0,01638

11. Mischung von schwefelsaurem und salpetersaurem Kali.

$M = 7620$; $2R = 49''',57$ par.; $\delta = 0''',60$ par.; $T_0 = 6'',627$.

Salzgehalt in 100 Thln. Wasser.		Temperatur	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	η
schwefelsaures Kali	salpetersaures Kali					
6,655	4,179	18°,0 C.	1,0732	0,0363	0,0352	0,01395
7,340	2,884		1,0718	0,0366	0,0355	0,01421

12. Mischung von salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Natron.

$M = 7620$; $2R = 49''',57$ par.; $\delta = 0''',60$ par.; $T_0 = 6'',627$.

Salzgehalt in 100 Thln. Wasser.		Temperatur	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	η
salpetersaures Kali	schwefelsaures Natron					
13,868	1,799	16°,0 C.	1,0958	0,0363	0,0352	0,01367
11,491	3,279	15 ,6	1,0952	0,0373	0,0362	0,01446
7,583	5,709	15 ,5	1,0936	0,0390	0,0379	0,01592
5,018	7,305	16 ,0	1,0926	0,0398	0,0387	0,01665

13. Mischung von schwefelsaurem Kali und salpetersaurem Natron.

$M = 7620$; $2R = 49''',57$ par.; $\delta = 0''',60$ par.; $T_0 = 6'',627$.

Salzgehalt in 100 Thln. Wasser.		Temperatur	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	η
schwefelsaures Kali	salpetersaures Natron					
4,076	9,024	14°,5 C.	1,0841	0,0389	0,0378	0,01599
7,519	6,008	14 ,8	1,0863	0,0391	0,0380	0,01613
10,475	2,996	15 ,1	1,0879	0,0395	0,0384	0,01645

Diese Mischung zeichnet sich vor den übrigen dadurch aus, dafs die Reibung des Gemisches gröfser ist als die der einfachen Lösungen, welche von je einem der Salze soviel enthalten, wie die Mischung von beiden zusammen. Vielleicht ist diefs ein Indicium dafür, dafs in der Mischung eine Umsetzung der Salze stattfindet.

Endlich habe ich noch die Reibung einer Flüssigkeit untersucht, welche ich wohl am besten den Gemischen anschliefse, nämlich

14. Oel.

Das zu den Versuchen angewandte Oel war käufliches Rüböl, wie es zum Brennen benutzt wird. Ich nahm kein reineres Oel, weil alle Oele, die in gröfseren Quantitäten zu haben sind, die mannigfaltigsten Mischungen verschiedner Substanzen sind. Eine Bestimmung der Reibung eines Oels kann daher nur deshalb von Interesse seyn, weil dieselbe aufserordentlich viel gröfser ist als die der übrigen Flüssigkeiten.

Die angestellten Versuche sind folgende.

$M = 14620$; $2R = 49''',57$ par.; $\delta = 0''',60$ par.; $T_0 = 8''',0402$.

Temperatur	ϱ	ε	$\varepsilon - \varepsilon_0$	T	η
0° C.	0,9292	0,707	0,706		69,3
6 ,5	0,9254	0,454	0,453	10″,3	14,9
12 ,4	0,9211	0,360	0,359	10 ,3	7,52
13 ,9	0,9201	0,347	0,346	10 ,0	6,79
18 ,1	0,9168	0,268	0,267	9 ,4	3,44
24 ,5	0,9133	0,223	0,222	8 ,8	2,19
29 ,5	0,9102	0,198	0,197	8 ,8	1,65
31 ,6	0,9087	0,190	0,189	8 ,8	1,50

Die Reibung des Oels ist also für mittlere Temperatur etwa 500mal gröfser als die des Wassers. Auffallend ist bei den gefundenen Werthen noch die aufserordentlich rasche Abnahme derselben mit steigender Temperatur.

Ueber die Beobachtung bei 0° ist zu bemerken, dafs in dem Oele einzelne kleine Blättchen von geronnenem Fette schwammen.

Mit demselben Oele und destillirtem Wasser bestimmte ich nach den am Schlusse des §. 1 mitgetheilten Formeln endlich

15. Die gegenseitige Reibung zwischen Oel und Wasser.

Bei diesen Versuchen hatte ich mit mancherlei Schwierigkeiten zu kämpfen, welche durch die an der gemeinschaftlichen Gränzfläche der beiden Flüssigkeiten thätigen Capillarkräfte hervorgerufen wurden. Soll die Theorie mit Vortheil auf das Experiment angewandt werden, so mufs die Fläche der Scheibe der Gränzfläche so nahe seyn, dafs von der zwischen beiden liegenden Flüssigkeit angenommen werden darf, sie bewege sich mit der Scheibe ohne innere Verschiebungen der Theilchen gegen einander. Diese Voraussetzung der Theorie ist mit jeder beliebigen Genauigkeit zu erfüllen, wenn sich die Scheibe im Oele befindet. In diesem Falle ist aber der Einflufs der Reibung zwischen beiden Medien auf die Bewegung der Scheibe so klein gegen den der inneren Reibung des Oels, dafs er nicht zur Berechnung des gegenseitigen Reibungscoëfficienten benutzt werden kann. Befindet sich aber die Scheibe im Wasser und zwar dicht unter der Oberfläche, so reicht eine sehr geringe Erschütterung hin, den Rand der Scheibe mit Oel zu benetzen. Ja selbst der Messingstab, durch den die Scheibe mit dem übrigen Theile des Apparats verbunden ist, bewirkt häufig, dafs von der Mitte aus die ganze Scheibe mit Oel überzogen wird. Besteht die Scheibe aus Metall, so tritt diefs fast mit Sicherheit ein, sobald dieselbe der Gränzfläche bis auf etwa eine halbe Linie Entfernung genähert worden ist. Die zum Versuche nöthige Entfernung ist aber, wegen der geringen Reibung des Wassers, weit kleiner. Leichter gelingt das beabsichtigte Experiment bei

Anwendung einer Glasscheibe, obwohl auch dann die meisten Versuche mifslingen.

Bei den Versuchen mufste der Apparat eine doppelte Aenderung erfahren. Zunächst wurde eine der kleinen Klemmscheiben von der Scheibe abgenommen, damit diese nicht die Oberfläche eher berühre, als die Scheibe ihr nahe genug gebracht sey; und zwar wurde, wenn die Scheibe im Oel war, die untere; wenn sie im Wasser war, die obere Klemmscheibe abgenommen. Auf die andere Klemmscheibe wurde die Scheibe dann mit etwas harzhaltigem Terpentinöl aufgeklebt und festgedrückt. Das Trägheitsmoment des Apparats wurde also um das einer der kleinen Scheiben vermindert. Aus dem Gewicht 21,7054 Grm. einer solchen Scheibe und ihrem Durchmesser 21‴,65 par. = 4^{cm},884 berechnete ich den Werth ihres Trägheitsmoments

$$\frac{66}{}$$

bezogen auf Centimeter. Um diese Gröfse sind also die früher angegebenen Werthe der Trägheitsmomente zu verkleinern.

Zweitens wurde die Einrichtung getroffen, dafs das Stück Holz, an welchem der obere Theil des Apparats befestigt war, aufser durch Verschiebung auf den beiden Säulen, noch durch Umdrehung einer eisernen Schraube gehoben werden konnte. Dadurch wurde es möglich, die Scheibe näher und mit geringeren Schwankungen an die Gränzfläche der Flüssigkeiten heranzuführen.

Die Entfernung der Scheibe von dieser Gränzfläche wurde durch eine kleine, neben dem Gefäfse, das die Flüssigkeiten enthielt, aufgestellte Vorrichtung gemessen. Dieselbe bestand aus einem in Millimeter eingetheilten Bleche, das in einer Hülse vertical auf und ab geschoben werden konnte. An dem getheilten Bleche befand sich eine Spitze, die auf die Gränzfläche der Flüssigkeit und die Scheibe eingestellt wurde. Die Differenz der Ablesungen an der Theilung gab die gesuchte Entfernung. Befand sich die

Scheibe im Oele, also über der Gränze, so war die Spitze umgebogen.

Bevor ich zur Angabe der Beobachtungsresultate übergehe, erlaube ich mir ein Capillaritätsphänomen zu erwähnen, dessen genauere Untersuchung vielleicht zur Bestimmung der Capillarattraction zweier Flüssigkeiten auf einander dienen kann. Nähert man nämlich die Scheibe der Gränze der Flüssigkeiten, bis sie dieselbe berührt, und bewegt sie dann in demselben Sinne weiter, so tritt sie nicht in die andre Flüssigkeit ein, sondern die erste baucht sich um die Scheibe so aus, dafs in den Kanten der Scheibe die Flüssigkeiten zusammenstofsen. Die Gränzfläche bildet Formen, wie sie auf Taf. III, Fig. 4 bis 6 dargestellt sind. Dieselben zeigen das Charakteristische, dafs die Entfernung der ausgebauchten Fläche von der Scheibe immer gleich bleibt. Namentlich gelingt dieser Versuch leicht, wenn die Scheibe sich im Oele befindet. Beim Wasser zeigt sich dieselbe Ausbauchung, aber weit geringer, bei Anwendung einer Glasscheibe. Eine solche, wenn sie einmal vom Wasser benetzt ist, bleibt selbst dann vom Oele frei, wenn man sie schwingen läfst. Hierauf beziehen sich einige der unten mitgetheilten Versuche.

Von den angestellten Versuchsreihen sind mir nur zwei gelungen. Die erste wurde mit der kleineren Messingscheibe bei Belastung durch den Bleiring ausgeführt. Die Scheibe machte ihre Schwingungen im Oele. Beim Beginn der Versuche war die Temperatur des Wassers 14°,7 C., des Oels 15°,9 C., am Schlusse die des Wassers 15°,5 C., des Oels 16°,4 C.

Versuch No.	Höhe über der Gränze.	Logarithm. Decr. (Brigg. Log.)
1	— 0,9^{mm}	0,178
2	0	0,191
3	0,7	0,201
4	2,0	0,209
5	3,3	0,218
6	7,1	0,239

Versuch No.	Höhe über der Gränze.	Logarithm. Decr. (Brigg. Log.)
7	13,5	0,275
8	20,2	0,308
9	26,7	0,317
10	34,4	0,303
11	42,3	0,256
12	46,7	0,233
13	54,9	0,160.

Bei der ersten und zweiten Beobachtung war die Oberfläche des Oels nach unten ausgebaucht, bei der 13ten befand sich die Scheibe in der freien Oberfläche, aber auf beiden Seiten mit Oel bedeckt.

Nach dieser Uebersicht ist das logarithmische Decrement nahezu dasselbe für Stellen, die in gleicher Entfernung von der oberen und unteren Gränzfläche des Oels liegen. Die Reibung am Wasser verschwindet fast völlig gegen die im Oele. Die Versuche sind also zur Berechnung des gegenseitigen Reibungscoëfficienten E nicht geeignet. Zudem entsteht eine Unsicherheit über den Gränzwerth des logarithmischen Decrements an der unteren Gränzfläche wegen des Einflusses der ausgebauchten Oberfläche.

Die Beobachtung 9 kann verwandt werden, die innere Reibungsconstante des Oels zu berechnen. Ich erhalte daraus den Werth

$$\eta = 6 \text{ □Cm.},$$

der mit den obigen in vollkommner Uebereinstimmung ist. Dieſs ist ein Beweis dafür, daſs beim Oele die Bewegung der Scheibe nicht über 27^{mm} oder nicht über einen Zoll weit merklich fortgepflanzt wird.

Besser als diese Versuchsreihe eignet sich zur Berechnung des Coëfficienten E der äufseren Reibung zwischen Oel und Wasser eine andre, die mit der Glasscheibe so angestellt wurde, daſs die Scheibe ohne die obere Klemmscheibe im Wasser ihre Schwingungen vollführte. Das Trägheitsmoment des Apparats, der durch den Bleiring belastet war, betrug demnach

$$M = 14130.$$

Ferner wurde die Schwingungszeit und das logarithmische Decrement der Amplituden in der Luft (in Brigg. Log.) beobachtet und gefunden

$$T_0 = 7'',893; \qquad \varepsilon_0 = 0{,}00071.$$

Die Temperatur der Luft war während des ganzen Versuchs 20°,2 C., die des Wassers 19°,0 C. und die des Oels 20°,4 C.

Bevor das Oel auf das Wasser gegossen war, liefs ich die Scheibe im Wasser schwingen und beobachtete Schwingungsdauer und logarithmisches Decrement.

Versuch No.	Tiefe unter der Gränze.	Schwingungsdauer.	Log. Decr. in Brigg. Log.
1	2mm,25	8'',048	0,02075
2	1 ,5	8 ,039	0,01765
3	0 ,5	7 ,987	0,01430
4	0 ,25	7 ,967	0,01380.

Die logarithmischen Decremente nehmen nahezu proportional der Tiefe unter der Oberfläche ab. Ich berechne deshalb durch lineare Interpolation den Werth des Decrements, der stattgefunden haben würde, wenn die Scheibe unendlich nahe unter der Oberfläche geschwungen hätte, aus den beiden letzten Beobachtungen und finde dafür

0,01330.

Ich gofs darauf Oel auf das Wasser und beobachtete:

Versuch No.	Tiefe unter der Gränze.	Schwingungsdauer.	Log. Decr. in Brigg. Log.
5	2mm,1	8 ,00	0,02515
6	0 ,9	8 ,00	0,03485
7	0 ,5	7 ,978	0,0572.

Aus den beiden letzten Beobachtungen berechne ich auf dieselbe Weise den für die Gränze geltenden Werth des logarithmischen Decrements

0,0822.

Als ich die Scheibe der Gränze noch mehr zu nähern versuchte, kam sie derselben so nahe, dafs ihr Spiegelbild, welches die Gränzfläche von ihr bildete, sie berührte. Ich beobachtete folgende Amplituden,

Amplitude.	Logarithmus.	Log. Decrement.
115°,9	2,0641	0,0680
99 ,1	1,9961	0,0682
84 ,7	1,9279	0,0706
72 ,0	1,8573	0,0716
61 ,05	1,7857	0,0727
51 ,65	1,7130	0,0735
43 ,6	1,6395	0,0737
36 ,8	1,5658	0,0758
30 ,9	1,4900	0,0767
25 ,9	1,4133	0,0748
21 ,8	1,3385	0,0760
18 ,3	1,2625	0,0807
15 ,2	1,1818	0,0780
12 ,7	1,1038	0,0785
10 ,6	1,0253	0,0833
8 ,75	0,9420	0,0817
7 ,25	0,8603	

Eine zweite unmittelbar darauf angestellte Beobachtung ergab:

74°,2	1,8704	0,0882
60 ,55	1,7822	0,0925
48 ,95	1,6897	0,1031
38 ,6	1,5866	0,0938
31 ,1	1,4928	0,0931
25 ,1	1,3997	0,0965
20 ,1	1,3032	0,0991
16 ,0	1,2041	0,1003
12 ,7	1,1038	

Die zu Anfang und Ende beobachtete Zeit eines Durchgangs durch die Gleichgewichtslage ergab für die Schwingungsdauer

$$T = 8'',00.$$

Es wurde darauf die Scheibe gesenkt; es zeigte sich keine Spur von Benetzung durch das Oel. Nichts desto weniger scheint die starke Zunahme des logarithmischen Decrements zu beweisen, dafs im Laufe der Schwingungen

eine geringe Adhäsion des Oels an der Kante der Scheibe eingetreten seyn mufs. Darnach erscheint als wahrscheinlichster Werth des logarithmischen Decrements für die Gränze nicht der interpolirte 0,0822, sondern der zuerst beobachtete

0,0680.

Ich berechne E aus den beiden Werthen nach den Formeln des §. 1

aus der Differenz $0{,}0822 - 0{,}0133 = 0{,}0689$ $E = 0^{cm},292$

» » » $0{,}0680 - 0{,}0133 = 0{,}0547$ $E = 0^{cm},232$.

Die Constante der Reibung zwischen Oel und Wasser entspricht also einer Geschwindigkeit von $\frac{1}{4}$ Centimeter in der Sekunde.

Ich setzte die Beobachtungen fort, indem ich die Scheibe über die Gränze hinaus hob. Nach jedem Versuche wurde sie wieder gesenkt, um zu entscheiden, ob sie vom Oele benetzt sey. Ich fand sie, mit Ausnahme des letzten Versuchs, immer vollkommen frei von Oel. Die Amplituden bildeten mit grofser Annäherung wieder geometrische Reihen.

Höhe der oberen Fläche über d. Gränze.	Schwingungsdauer.	Log. Decr. in Brigg. Log.
$0{,}2^{mm}$	8″,37	0,0995
0,8		0,1035
1,55		0,117
2,35		0,1500
3,1	8″,20	0,1672
3,9		0,1860
4,7		0,1955

§. 6.

Vergleichung der Resultate mit andern Beobachtungen.

In derselben Weise, wie die von mir angestellten, habe ich die von Coulomb [1]) nach derselben Methode ausgeführten Beobachtungen berechnet und aus denselben das Product des Reibungscoëfficienten in die Dichtigkeit abgeleitet.

1) *Mémoires de l'institut national. Tome* 3. *An. IX. pag.* 246. *Expériences destinées etc.*

Das Torsionsmoment des Drahts, an welchem Coulomb's Apparat aufgehängt war, betrug in Grammen und Millimetern

$$\tau = 17{,}9.$$

Die übrigen bei Schwingungen des Apparats in Wasser beobachteten Gröfsen sind folgende:

Durchmesser der Scheibe .	195mm	140mm	119mm	0
Zeit von 4 Schwingungen .	97″	92″	91″	91″
Logarithmisches Decrement	0,0568	0,021	0,0135	0,0058

das letztere bezogen auf Briggs'sche Logarithmen. Aus diesen Angaben erhalte ich, indem ich das logarithmische Decrement 0,0058 für den Apparat ohne Scheibe von den übrigen abziehe und auf diese Differenz die Formeln des §. 1 anwende, als Werthe des gesuchten Products

$$\eta\varrho = 0{,}0199,\quad 0{,}0214,\quad 0{,}0197,$$

bezogen auf Centimeter und Sekunden. Coulomb giebt nicht an, auf welche Temperatur sich diese Beobachtungen beziehen. Es scheint nach einer Bemerkung auf S. 282 seiner Abhandlung, als sey die Temperatur des Wassers gröfser als 10° und kleiner als 16° R. gewesen. Er sagt nämlich, dafs innerhalb dieses Temperaturintervalls die Cohäsion des Wassers nicht merklich variire. Nach meinen Versuchen müfste indefs die Temperatur etwa 5° C. betragen haben.

Aehnlich fällt der Vergleich meiner Beobachtungen über die Reibung des Oels mit denen von Coulomb über dieselbe Flüssigkeit aus. Coulomb giebt bei diesen Beobachtungen nicht das logarithmische Decrement an, sondern eine Gröfse m, deren Bedeutung

$$m = 1 - 10^{-\varepsilon}$$

ist, wo ε das logarithmische Decrement in Briggs'schen Logarithmen bedeutet. Ich habe daraus ε berechnet.

Durchmesser der Scheibe .	0		62mm	101mm
Zeit von 4 Schwingungen .			91″	91″
Logarithmisches Decrement ε	0,0097	0,0203		0,0878

Die Temperatur des Oels war 16° R. Ich erhalte aus diesen Beobachtungen, wie oben,

$$\eta\varrho = 6{,}99 \text{ und } 8{,}56.$$

Aus meinen Beobachtungen folgt für dieselbe Temperatur etwa der halbe Werth. Diese kolossale Abweichung ist wohl auf Rechnung des Materials zu schreiben, das vor 60 Jahren sicher weniger gereinigt wurde als heut zu Tage.

Aus den Beobachtungen von v. Piotrowski [1]), die nach einem der Coulomb'schen Methode ähnlichen Principe angestellt sind, berechnet Helmholtz einen Zahlenwerth, der bedeutend gröfser als die von mir bestimmten ist. Helmholtz findet für 24°,5 C.

$$k = \sqrt{\frac{\eta}{\varrho}} = 0^{cm},1186.$$

Daraus folgt

$$\frac{\eta}{\varrho} = 0{,}01406,$$

bezogen auf Quadratcentimeter und Sekunden. Aus meinen Versuchen mit der kleineren Messingscheibe folgt für dieselbe Temperatur

$$\eta = 0{,}01035,$$

also ein Werth, der sich zu dem von Helmholtz berechneten wie 5 : 7 verhält. Diese Abweichung läfst sich vollkommen aus dem Umstande erklären, dafs Helmholtz aus zwei Gleichungen gleichzeitig zwei Unbekannte bestimmen mufs. Wie ungenaue Resultate man bei einer solchen Berechnung erhält, zeigen meine oben mitgetheilten Beobachtungen zur gleichzeitigen Bestimmung der Luftreibung und des Drahtwiderstandes.

In besserer Uebereinstimmung sind meine Zahlen mit denjenigen, die aus Versuchen über die Strömung von Flüssigkeiten in langen und engen cylindrischen Röhren berechnet sind. Es tritt jetzt das umgekehrte Verhältnifs ein. Während meine Zahlen weit kleiner als die von Coulomb und Piotrowski gefundenen sind, sind sie gröfser

1) Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. XL. Bd., No. 12. 1860.

als die aus den Beobachtungen über Strömung in Röhren abgeleiteten. Diese Abweichung läfst sich nicht wohl vollständig aus den möglichen Fehlern der Beobachtung erklären. Sie mufs theilweise in der bei der Ableitung der Theorie der Coulomb'schen Methode eingeführten Annäherung ihren Grund finden. Es ist bereits oben erörtert worden, dafs die angenäherte Berechnung, durch die ich aus Coulomb's und aus meinen Beobachtungen die Reibungsconstante abgeleitet habe, etwas zu grofse Werthe dieser Constanten liefern mufs.

Andrerseits ist einzusehen, dafs die Berechnung derselben aus der Geschwindigkeit der Strömung in einer capillaren Röhre zu kleine Werthe ergeben kann. Die Theorie dieser Strömung, wie sie aus den Differentialgleichungen der Reibung folgt, ist häufig entwickelt worden, immer aber unter der Voraussetzung, dafs die Strömung der Wandung der cylindrischen Röhre parallel und geradlinig gerichtet sey. Diese Voraussetzung ist gewifs nur angenähert richtig; in der That darf sie auch, nach dem reichen Schatze von Beobachtungen dieses Phänomens, nur dann als richtig betrachtet werden, wenn der Radius des Rohrs eine gewisse vom Drucke und der Länge der Röhre abhängende untere Gränze nicht überschreitet. Denn nur dann gilt das von Poiseuille experimentell gefundene und durch die angenäherte Theorie bestätigte Gesetz. Es ist indefs diese Uebereinstimmung der Theorie und des Experiments noch kein strenger Beweis für die geradlinige Strömung. Ist eine andere Art der Strömung mit dem Poiseuille'schen Gesetze nicht in Widerspruch, so mufs die Reibungsconstante aus diesem Gesetze, wie oben behauptet ist, zu kleine Werthe derselben ergeben. Diefs folgt aus einer nähern Analyse des Vorgangs der Strömung.

Diejenigen Flüssigkeitsschichten, die sich in der Nähe der Axe des Rohrs bewegen, stehen weniger unter dem hemmenden Einflufs der Reibung, als die an der Wand befindlichen. Je näher also ein Theilchen der Axe liegt, um so mehr mufs sich die Gröfse seiner Geschwindigkeit dem aus dem Tor-

ricellischen Theoreme folgenden Werthe derselben nähern; um so weniger mufs sich also auch der Druck an der Stelle dieses Theilchens von dem Drucke unterscheiden, unter dem die Flüssigkeit das Rohr verläfst. Im Innern des Rohrs mufs also der Druck im Allgemeinen geringer seyn als an der Wand [1]). Die Flüssigkeit strömt nach der Axe zu. Indem sie nach der Axe zuströmt, vermehrt sie ihre Geschwindigkeit längs der Axe, weil in der Mitte des Rohrs die Geschwindigkeit gröfser ist. Ein Theil der Flüssigkeit verläfst demnach das Rohr mit einer gröfseren Geschwindigkeit, als ihm nach der angenäherten Theorie zukommen sollte. Die mittlere Ausflufsgeschwindigkeit ist also gröfser als die theoretisch berechnete. Der mit Hülfe der Theorie aus der beobachteten Ausflufsmenge berechnete Werth von η ist also zu klein.

Um den Grad der Uebereinstimmung der aus Beobachtungen dieser Art berechneten Werthe der Reibungsconstante mit meinen Zahlen zu zeigen, genügen einige Beispiele. Die zahlreichsten Beobachtungen rühren von Poiseuille her. Aus diesen hat Hagenbach die Constante des destillirten Wassers für 10° C. berechnet [2]) und Werthe gefunden, deren Mittelwerth

$$\eta = 0{,}01355$$

ist. Aus meinen Versuchen folgt für dieselbe Temperatur

$$\eta = 0{,}01567.$$

Das Verhältnifs beider Zahlen ist wie 1 : 1,16. Ein ähnliches Verhältnifs zeigt sich bei allen Temperaturen. Die folgenden Werthe sind aus der von Poiseuille berechneten Interpolationsformel abgeleitet, die meinigen aus den Versuchen mit der Weifsblechscheibe gefunden.

1) Dieſs steht im Einklange mit den von Ludwig und Stefan ausgeführten Messungen (Sitzungsber. der K. K. Akademie. Bd. 32. 1858, 29. April), bei denen freilich die mittlere Geschwindigkeit nicht mehr dem Poiseuille'schen Gesetze gehorchte.

2) Diese Annalen Bd. 105.

Temperatur.	Eigne Werthe.	Poiseuille.	Verhältnifs.
12°,4 C.	0,01435	0,1226	1,170
15 ,5 C.	0,0131	0,1127	1,160

Eine gleiche Uebereinstimmung zeigt sich bei den von Hagenbach und Jacobson gefundenen Werthen. Aus Hagenbachs Beobachtungen folgt für 19°,75 C. der Mittelwerth

$$\eta = 0{,}01028,$$

aus meinen Beobachtungen an der kleinen Scheibe

$$\eta = 0{,}01231,$$

so dafs das Verhältnifs beider Werthe 1 : 1,20 ist. Aus Jacobson's Beobachtungen[1]) folgt z. B. für 16°,7 C. der Mittelwerth

$$\eta = 0{,}01114,$$

aus meinen mit der kleinen Scheibe angestellten

$$\eta = 0{,}01336;$$

das Verhältnifs beider ist also 1 : 1,20 Die Abweichung meiner Zahlen von den Angaben dieser Beobachter *ist* also immer von derselben Ordnung. Diefs hat darin seinen Grund, dafs alle angewandten Röhren nahezu denselben Querschnitt hatten.

G. Hagen[2]) hat eine grofse Reihe von Beobachtungen

1) du Bois und Reichert's Archiv 1860.

2) Abhandlungen der Königl. Akademie zu Berlin, 1854. Ueber diese Beobachtungen ist eine nicht uninteressante Bemerkung zu machen. Hagen stellte die Druckhöhe h als Function der mittleren Geschwindigkeit c durch die Interpolationsformel

$$h = r + sc + tc^2$$

dar, in der r, s, t Constanten bedeuten. Die Gröfse r ist nach Hagen der capillare Gegendruck des frei ausfliefsenden Strahls. Hagen setzt diesen Capillardruck unabhängig von der Geschwindigkeit; eine Voraussetzung, die wegen der von der Geschwindigkeit abhängenden Figur des Strahls als ungerechtfertigt erscheint. Nimmt man dagegen an, dafs der Capillardruck sich nach Potenzen von c entwickeln läfst,

$$h_1 = r + s_1 c + t_1 c^2,$$

so wird nach der von Neumann entwickelten und von Jacobson publicirten Theorie

$$h = r + \left(\frac{8\eta l}{\varrho R^2 g} + s_1\right) c + \left(\frac{1-\alpha}{g} + t_1\right) c^2$$

mit Brunnenwasser angestellt. Dieselben geben kleinere Werthe der Reibungsconstante. Dieſs ist mit meinen Beobachtungen, nach denen Brunnenwasser eine geringere Reibung besitzt, als destillirtes, in Uebereinstimmung.

Bei allen übrigen Beobachtungen, z. B. den Girard'schen, die mit meinen Resultaten in guter Uebereinstimmung sind, fehlt die Controle über die Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes.

Zusammenstellung der Resultate.

Nach der Coulomb'schen Methode wird die innere Reibung einer Flüssigkeit, d. h. die Reibung, weche die verschiedenen Schichten derselben auf einander ausüben, durch die Abnahme der Schwingungen gemessen, welche eine in der Flüssigkeit selbst horizontal aufgehängte Scheibe,

wo l die Länge des Rohrs, R seinen Halbmesser, α seinen Contractionscoëfficienten und g die Beschleunigung der Schwere bezeichnet. Ueber die Coëfficienten s_1 und t_1 kann man die wahrscheinliche Voraussetzung machen, dafs sie, wie r, umgekehrt proportional R seyen. Denn der Capillardruck einer Stelle einer freien Oberfläche ist proportional der Summe der reciproken Haupt-Krümmungsradien derselben. Von den beiden Krümmungsradien ist aber der eine sehr viel gröfser als der andere, der R proportional ist. Setzt man darnach $s_1 = \frac{a}{R}$ und $s = \frac{8\eta l}{\varrho R^2 g} + \frac{a}{R}$, so bedarf man nicht der von Hagen angenommenen Verkleinerung von R. Berechne ich z. B. aus den in den Beobachtungen für 5° R.

Röhre A. $h' = 0{,}27102 \,.\, c + 0{,}0033104 \,.\, c^2$
B. $h' = 0{,}28779 \,.\, c + 0{,}0042636 \,.\, c^2$
C. $h' = 0{,}12599 \,.\, c + 0{,}0040871 \,.\, c^2$

enthaltenen Werthen von s die Constanten $\frac{\eta}{\varrho}$ und a, so finde ich

$$\frac{\eta}{\varrho} = 0{,}012367 \text{ □Cm.} \qquad a = 0{,}003935 \text{ Cm.}$$

und daraus rückwärts

Röhre	A	B	C
$s =$	0,26851	0,28750	0,13160;

eine Uebereinstimmung, die fast so grofs ist, wie mit der Hagen'schen Formel. Hagen findet nämlich:

Röhre	A	B	C
$s =$	0,26823	0,29032	0,12554.

die von derselben benetzt wird, in ihrer eignen Ebene um ihren Mittelpunkt ausführt. Dieselbe Methode läfst sich zur Beobachtung derjenigen Reibung benutzen, welche zwei sich berührende Flüssigkeiten an ihrer Gränze auf einander ausüben, einer Reibung, welche man als äufsere bezeichnen kann.

Die Theorie dieser Methode, wie ich sie in einer mathematischen Abhandlung entwickelt und hier kurz mitgetheilt habe, wird durch Coulomb's und meine Beobachtungen bestätigt, und zwar nicht allein für tropfbare, sondern auch für gasförmige Flüssigkeiten. Diese Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie ist ein neuer Beweis für das Fundamentalgesetz der Reibung flüssiger Medien, nach welchem die äufsere Reibung dem Unterschiede der Geschwindigkeit beider Flüssigkeiten, die innere Reibung dagegen dem Differentialquotienten der Geschwindigkeit proportional ist.

Die nach Anleitung der Theorie aus den Beobachtungen berechneten Werthe der Constanten der Reibung stimmen nahe mit denjenigen überein, die man aus der Beobachtung der Geschwindigkeit abgeleitet hat, mit der Flüssigkeiten durch enge cylindrische Röhren strömen.

Von speciellen Resultaten ist zunächst zu bemerken, dafs die innere Reibung tropfbarer Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt. Wasser und wässerige Salzlösungen haben eine weit geringere Reibung als Oel. Die Reibung von Salzlösungen ist bald gröfser bald geringer als die des Wassers. Die Reibungsconstante ist eine Function zweiten Grades des Salzgehalts. Brunnenwasser hat eine geringere Reibung als destillirtes Wasser, Flufswasser steht dem destillirten näher.

Atmosphärische Luft hat eine bedeutendere Reibung, als man nach ihrer geringen Dichtigkeit erwarten sollte. Dieselbe ist nur etwa 40mal so klein wie die des Wassers, obschon die Dichtigkeit 770mal so gering ist. Damit ist die Erfahrung in Uebereinstimmung, dafs unter Umständen die Gaufs'sche Methode, das Trägheitsmoment eines Ap-

parats mit Hülfe angehängter Gewichte zu bestimmen, ein fehlerhaftes Resultat liefern kann, weil die von den Gewichten mitgeführte Luft die Schwingungsdauer bedeutend vergröfsern kann. Wassergehalt scheint die Reibung der Luft zu verringern.

Von Constanten äufserer Reibung habe ich diejenige bestimmt, von welcher die Reibung zwischen Oel und Wasser abhängt.

IV. *Mineralogische Mittheilungen; von Dr. G. vom Rath in Bonn.*

1. Neue Flächen am Adular.

Im vorigen Jahre erwarb ich zu Ruäras im Tavetscher Thal einen Adular-Vierling, welcher nach des Finders Angabe vom Berge Cavradi (2617^m hoch) herrührte. An diesem von den Quellbächen des Vorderrheins umflossenen Berge finden sich auch die bekannten Rutil-bedeckten Eisenrosen. Jener Adular-Krystall zeigte zwei bisher nicht erwähnte Flächen, nämlich eine hintere schiefe Endfläche *l* und ein hinteres schiefes rhombisches Prisma *f* aus der Diagonal-Zone von *l*. Beide Flächen konnten durch Messungen am Reflections-Goniometer bestimmt werden, und erhalten denselben zufolge die Zeichen

$$l = (\tfrac{3}{4}a' : c : \infty b)$$
$$f = (\tfrac{8}{4}a' : 4b : c)$$

nach der Flächenbezeichnung und der Axenwahl von Weifs, nach welcher die vordere Schiefendfläche *P* das Zeichen $(a : c : \infty b)$ erhält. Nach der Naumann'schen Bezeichnung und bezogen auf die von diesem Krystallographen für

den Feldspath gewählten Axen, wobei die Schiefendfläche *P* als Basis betrachtet wird, werden jene Formeln

$$l = \tfrac{1}{6} P\infty$$
$$f = \tfrac{1}{6} P8.$$

Die Fig. 6*a* und 6*b* Taf. VI stellen naturgetreue Abbildungen jenes Vierlings dar in geraden Projektionen auf eine Ebene, welche senkrecht steht gegen das quadratische Prisma *PM*. Die Fig. 6*a* stellt das obere Ende des Krystalls, 6*b* das untere Ende dar. Zum bessern Verständnifs der etwas complicirten Fig. 6*a* diene die Fig. 6*c*, dieselbe gerade Projektion eines symmetrisch ausgebildeten Adular-Drillings mit den neuen Flächen *l* und *ff'* darstellend. In diesen Zeichnungen bemerkt man, dafs die Flächen-Buchstaben nach drei oder vier verschiedenen Richtungen geschrieben sind, entsprechend den drei oder vier Individuen, welche den Krystall zusammensetzen. Alle Flächen, deren Buchstaben dieselbe Stellung haben, gehören demselben Individuum an. Fig. 6*a* zeigt eine sehr verschiedene Ausbildung der vier Individuen: das erste, vorne liegende, nimmt fast genau die eine Hälfte der Gruppe ein, das zweite, welches rechts zur Seite, sowie das vierte, welches links zur Seite anliegt, sind nahe gleich ausgebildet, ihre Räume aber unregelmäfsig unterbrochen durch das dritte Individuum, welches dem ersten gegenüberliegt. Diefs dritte Stück nimmt keinen zusammenhängenden Raum an der Oberfläche ein, sondern ist ganz unregelmäfsig in drei Theile gesondert. Die Betrachtung des untern Endes der Krystallgruppe Fig. 6*b* lehrt, dafs wir es hier mit einem Penetrations-Vierling zu thun haben. Die Zwillingskanten $\frac{T}{T}$ nämlich, welche in der Zeichnung mit diagonaler Richtung in Bezug auf das quadratische Vierlings-Prisma erscheinen, sind ausspringend, während bekanntlich bei der blofsen Aneinanderwachsung der Individuen, den sogen. Juxtapositions-Vierlingen, diese Winkel einspringend seyn müssen. — Auf diesen Unterschied der Adular-Vierlinge, je nachdem sie nur an einander gefügt, oder sich gegenseitig durchdringen, hat in scharfsinniger

Weise Hr. F. Hessenberg »Mineralogische Notizen« S. 4, 5 aufmerksam gemacht[1]).

Die Fig. 7 Taf. VI zeigt das Erscheinen der Flächen *l* und *ff'* an einem einfachen Krystall in Combination mit dem vertikalen rhombischen Prisma *TT'*, der Schiefendfläche *P* und dem schiefen Prisma *oo'*. Der Krystall ist in gewendeter Stellung gezeichnet, sodafs die neuen Flächen, welche dem hintern Ende angehören nach vorne sich neigen. Die Fig. 7 ist indefs eine ideale, da ich die neuen Flächen noch nicht an einfachen Krystallen habe auftreten gesehen.

Das Zeichen der Schiefendfläche *l* wurde abgeleitet aus der gemessenen Neigung

$$l : P = 122^\circ\,45'.$$

Der Bestimmung von *ff'* liegt zu Grunde die Beobachtung des Kanten-Parallelismus $f : l : f'$, sowie die Messung der Neigung

$$f : M = 93^\circ\,16.$$

Unter Annahme der Kupfer'schen Messungen, welche von Miller aufgenommen wurden, (und für die Weifs'schen Axen $a : b : c$ die Werthe $0{,}59152 : 1 : 0{,}277829$ und die Neigung der Axen *a* und *c* vorne oben $= 91^\circ\,10'\,10''$ ergeben) und aus den oben angeführten Flächenzeichen berechnet man folgende Neigungen:

1) Hessenberg begeht indefs eine Verwechselung, wenn er sagt: »das in unseren Fig. 5 und 6 *unten* befindliche Ende ist eigentlich dasjenige, welches man bei Betrachtung der Orthoklas-Zwillinge von Baveno oben hin zu stellen pflegt, während unser oberes Ende in Baveno nie auftritt, da alle Krystalle daselbst mit diesem Ende aufgewachsen sind.« Das von Hessenberg aufrecht gestellte Ende der Adular-Vierlinge, an welchem die Flächen *x* zu Pyramiden sich zusammenfügen, entspricht dem freien Ende der Bavenoer Krystalle. Dasselbe Ende zeigen auch die interessanten Feldspath-Vierlinge von Schildau in Schlesien frei, welche in der Endigung durch die Prismenflächen *TT'* gebildete Vertiefungen zeigen.

	Berechnet	Gemessen
l : Verticalaxe c =	58° 46½′	
$l : P$	= 122° 39½′	122° 45′
$l : T$	= 116° 30′	
$f : l$	= 176° 36′	
$f : M$	= 93° 24′	93° 16′
$f : P$	= 122° 35½′	
$f : T'$	= 118° 25′	
$f : x'$	= 107° 49′	
$f : o$	= 156° 47′	

Weder die neue Schiefendfläche l noch das schiefe rhombische Prisma ff' können durch Zonen bestimmt werden, da nur je eine Zone für l und ff' vorhanden.

Die Fläche l und die gewöhnliche hintere Endfläche x sind leicht von einander zu unterscheiden, da der Winkel $\frac{P}{x} = 129° 40'$, $\frac{P}{l} = 122° 39\frac{1}{2}'$, ein Unterschied, welchen man auch bei sehr unvollkommener Flächenbeschaffenheit sicher auffassen kann. Besonders leicht kann man x und l erkennen, wenn eine dieser Flächen, was sehr gewöhnlich, in Combination mit dem schiefen rhombischen Prisma oo' erscheint. Während nämlich die Kante $\frac{o}{x}$ parallel geht der schiefen Diagonale der Fläche x, bilden oo' rechts und links von l nach oben konvergirende Kanten.

Einmal auf die Flächen l und ff' aufmerksam geworden, überzeugte ich mich bald, dafs dieselben an gewissen Adularen durchaus nicht selten sind. Aufser den Krystallen unserer Universitäts-Sammlung, den mir gütigst von Hrn. Hessenberg übersandten, einem sehr interessanten Krystall im Besitze des Hrn. Berggeschwornen Hauchecorne, konnte ich während eines Aufenthaltes in Berlin durch die Güte des Prof. G. Rose das dortige Univ. Mineralien-Cabinet zu diesem Zwecke durchmustern. — Durch die Vergleichung so zahlreicher Adular-Krystalle haben sich mir

folgende Thatsachen ergeben: Die niedrig ausgebildeten Drillinge und Vierlinge, an denen die Flächen *M* oder die Flächen *P* sich entweder gar nicht oder nur in sehr kurzen Kanten schneiden, sind theils von *x* theils von *l* begränzt. Letzteres scheint der häufigere Fall zu seyn. Niemals fand ich *x* und *l* zusammen an demselben Krystall. Vermuthlich hängt das Auftreten von *x* oder *l* mit den verschiedenen Fundstätten dieser Krystalle zusammen, so dafs sie an diesen Orten *x*, an jenen *l* zeigen. Doch ist es mir noch nicht möglich, hierüber Genaueres anzugeben.

Diejenigen Adular-Drillinge und Vierlinge indefs, welche zu langen quadratischen Prismen ausgedehnt, und gleich den Bavenoer Krystallen nur an einem Ende ausgebildet sind, tragen als hintere Endflächen *x* nebst *q*, zuweilen auch *y*, aber nicht *l*. Von dieser Regel fand ich unter zahlreichen Krystallen nur eine einzige Ausnahme. An einem prismatischen Vierling vom St. Gotthardt in der Berliner Sammlung zeigen zwei Individuen die Fläche *q* sehr ausgedehnt, das dritte *q*, *l* und *y*. Besonders erwähnenswerth unter den Vierlingskrystallen ist eine 5 Zoll grofse Krystallgruppe des Berliner Cabinets, welche in der Endigung *P*, *l*, *oo'* und die seltene *g g'* zeigt.

An Feldspath-Krystallen von andern Fundorten habe ich weder die Schiefendfläche *l* noch das schiefe Prisma *f f'* bisher auffinden können.

Der glasige Feldspath vom Vesuv zeigt nicht selten eine Abstumpfung der Kante $\frac{x}{y}$, welche der von Weifs aufgeführten Fläche $r = (\frac{3}{5}a' : c : \infty b)$ angehört. Die schönen Krystalle von Elba bieten als herrschende Endflächen bekanntlich *P* und *x* dar. Unter dem *x* dieser Krystalle liegt ziemlich selten eine wenig ausgedehnte, glänzende, doch stets gerundete Endfläche. Schon glaubte ich das *l* der Gotthardter Adulare hier wiedergefunden zu haben. Doch lehrten die am Reflections-Goniometer vorgenommenen an-

dafs θ sich mit e in einer Kante schneidet parallel der Kante $M:e$, und dafs sie aufserdem eine Abstumpfung der Kante $v:d$ bildet. Hieraus erhellt sofort, sey es nach den Gesetzen der Zonenlehre, sey es auf dem Wege der Construktion, dafs θ in der That die von Miller zuerst aufgestellte Formel erhalten mufs. Quenstedt führt in seinem Handbuche der Mineralogie S. 544 ein Oktaeder k an, welches der Zeichnung und Beschreibung zufolge mit unserm θ identisch ist, giebt demselben aber das Zeichen $(6a:\frac{3}{2}b:c)$. Wenn er nun dabei bemerkt, dafs k mit der darunter liegenden Oktaeder-Fläche e nach Dufrénoy den sehr stumpfen Winkel 170° 45′ bilde, so liegt dieser Angabe ein Irrthum zu Grunde. Dufrénoy's Winkelangabe bezieht sich unzweifelhaft auf das Oktaeder $\theta = (\frac{2}{5}a:\frac{1}{7}b:\frac{1}{9}c)$. Die Abweichung von dem durch Rechnung erhaltenen Kantenwinkel 169° 29½′ beruht in der unvollkommenen Flächenausbildung.

Bezeichnen wir nun in Uebereinstimmung mit Kokscharoff die seitliche Endkante des Oktaeders θ mit X, die vordere oder hintere mit Y, die Seitenkante mit Z, den

Neigungswinkel der Kante X zur Axe c durch α
» » » » Y » » c » β
» » » » b » » b » γ

so berechnen sich folgende Werthe nach der Formel

	$(\frac{2}{5}a:\frac{1}{7}b:\frac{1}{9}c)$;	$(\frac{1}{5}a:\frac{1}{11}b:\frac{1}{14}c)$;	$(6a:\frac{3}{2}b:c)$
X	= 151° 47′ 38″	144° 58′ 28″	162° 10′ 46″
Y	= 109 55 14	110 53 0	116 30 46
Z	= 77 10 30	80 27 38	66 35 34
α	= 53 42 6	53 25 26	57 48 54
β	= 72 41 13	68 9 38	79 24 23
γ	= 67 0 17	61 37 34	73 26 59

und für die Kantenwinkel:

$\theta : e$	$= 169^\circ\ 29'\ 36''$	$172^\circ\ 5'\ 24''$	$162^\circ\ 55'\ 31''$
$\theta : M$	$= 123\ 47\ 15$		$117\ 13\ 9$
$\theta : v$	$= 157\ 34\ 5$	$159\ 38\ 10$	$156\ 21\ 18$
$\theta : c$	$= 141\ 24\ 45$		

Die an dem Krystall Fig. 8 Taf. VI ausgeführten Messungen ergaben folgende Werthe:

$$\theta : e = 169^\circ\ 30'$$
$$\theta : M = 123\ 36$$
$$\theta : v = 157\ 45$$
$$\theta : c = 141\ 34$$

Es unterliegt also keinem Zweifel, dafs θ in der That die Formel $(\frac{2}{5}a : \frac{1}{7}b : \frac{1}{9}c)$ erhalten mufs.

In Betreff der Oktaeder $(6a : \frac{3}{2}b : c)$ und $\frac{1}{5}a : \frac{1}{11}b : \frac{1}{14}c)$ mag noch erwähnt werden, dafs das erstere auch in die Zone $M : e$ fallen würde, eine Bedingung der das letztere nicht genügt.

Die Flächen θ erscheinen sehr gewöhnlich an den Brookit-Krystallen von Tremaddoc, wenn auch selten so ausgedehnt wie die Fig. 8 und 9 Taf. VI es andeuten. Diese Figuren stellen die beiden verschiedenen Ausbildungsweisen dar, in welchen die in Begleitung von Albit und Quarz auf Klüften eines grünen Schiefers aufgewachsenen Brookite von Tremaddoc erscheinen. Die Krystalle Fig. 8 zeichnen sich neben ihrem gröfseren Flächenreichthum [1]) noch dadurch aus, dafs sie mit blutrothem Lichte durchscheinen. An den Krystallen Fig. 9 fehlen meist die Querprismen und die Endfläche oder diese sind aufserordentlich schmal und klein; auch sind diese Krystalle undurchsichtig und von

1) Aufser den oben angeführten Flächen beobachtet man an denselben noch die Längsfläche $b = (b : \infty a : \infty c)$, die Grundform $o = (a : b : c)$ und zwei andere Oktaëder $n = (\frac{1}{2}a : b : c)$, $k = (\frac{1}{2}a : \frac{2}{3}b : c)$. k wird bestimmt durch die beiden Zonen $\theta : e : k : M$ und $t : n : k : a$, wurde an englischen Krystallen noch nicht angeführt, wohl aber an russischen von Kokscharoff bestimmt (s. Mat. z. Min. Rufsl. Bd. II, S 273).

einer mehr in das Gelbe fallenden Farbe. Anfangs war ich geneigt zu glauben, dafs jene beiden verschiedenen Ausbildungsweisen verschiedenen Fundorten angehörten. Bei einer Durchsicht der Brookite in der Berliner Sammlung fand ich indefs, dafs beide Formen auf ein und demselben Handstücke aufgewachsen vorkommen.

Auch die Brookite aus dem Maderaner Thal in der Schweiz, welche durch Wiser (Neues Jahrbuch etc. 1854 S. 26—30) beschrieben, durch Hessenberg (Mineral. Notizen, Fortsetzung S. 11) in krystallographischer Hinsicht untersucht und gezeichnet wurden, weisen die Flächen θ auf, wie Hessenberg bereits erkannte. Wie aber die Brookite von diesem Fundorte überhaupt nur klein, so erscheint θ nur von sehr geringer Ausdehnung. Da ich im vergangenen Sommer das Maderaner Thal mehrfach besuchte und zahlreiche Brookit-Handstücke durchmustern konnte, so erlaube ich mir Folgendes über sein Vorkommen mitzutheilen. Der Brookit findet sich auf schmalen Gängen im Talkgneifs — aus weifsem Feldspath, Quarz und zusammenhängenden Lagen hellgrünen Talks bestehend — besonders im Etzli-Thal, welches sich östlich vom Bristenstock zum Maderaner Thal herabsenkt, und im Grieseren Thal, einer von Süd sich steil zum Maderaner Thal herabziehenden, wilden Felsschlucht. Die älteste Gangbildung, welche zunächst die Saalbänder bekleidet, ist eine Lage sehr kleiner Krystalle von Albit und weifsem Quarz (I); darauf folgen Citrine von ziemlich normaler Ausbildung, begränzt von den Prismen- und Dihexaederflächen, selten eine Rhombenfläche (II); auf den Citrinen liegt eine neue Gangbildung (III), deren Krystalle wasserhell, von abweichender Bildung. Sie liegen meist mittelst einer Prismenfläche oder -kante auf den Citrinen, gekrümmt, in gewundenen Reihen aneinanderschliefsend, tafelförmig. In der Lage (I), sowie in dem Nebengestein selbst, in der Nähe des Gangs entdeckt man, doch kaum dem blofsen Auge bemerkbar, sehr kleine Anatase. Auf den Bildungen I und II

finden sich Brookite; deren Bildung also während längerer Zeit mufs fortgedauert haben. Die dünnen tafelförmigen Krystalle sind meist zur Hälfte in die Quarze und Citrine eingesenkt. Auch auf den Lagen II und III finden sich, wenn auch sehr selten, ganz kleine Anatas-Oktaëder.

Auf andern Handstücken sieht man den Brookit begleitet nicht von Albit sondern von Adular. Diese mögen von einem etwas verschiedenen Fundorte herrühren. Während die Brookite aus dem Maderaner Thal als dünne rechteckige Tafeln erscheinen, indem in der Endigung die Endfläche sehr vorherrscht, Längsprismen und Oktaëder zurücktreten, so finden sich von Quarz begleitet »am St. Gotthardt« auch Krystalle von etwas verschiedenem Ansehen. Es sind rhombische Tafeln (deren Winkel $93^\circ\ 16\frac{1}{2}'$ und $86^\circ\ 43\frac{1}{2}'$), zugeschärft durch die Flächen des Oktaëders $e = (2a : b : c)$. Diese Krystalle, an denen die Flächen des Prismas M meist nur untergeordnet erscheinen, sind zuweilen an ihren Endecken zugespitzt durch die Flächen θ.

Mit den Brookiten aus dem Maderaner Thale haben in Hinsicht der Flächenausbildung eine grofse Aehnlichkeit die Krystalle von Ellenville, Ulster C. New York, deren auch Dana in der 4. Aufl. des *System of Mineralogy* erwähnt. Wie die Fig. 10 lehrt sind die Ellenviller Brookite tafelförmig durch Ausdehnung der vertical getreiften Querfläche mit welcher folgende Formen in Combination treten:

$M = (a : b : \infty c)$	$c = (c : \infty a : \infty b)$
$l = (a : 2b : \infty c)$	$y = (4a : c : \infty b)$
$b = (b : \infty a : \infty c)$	$x = (2a : c : \infty b)$
$z = (2a : 2b : c)$	$n = (\frac{1}{2}a : b : c)$
$e = (2a : b : c)$	$t = (\frac{1}{2}b : c : \infty a)$
$o = (a : b : c)$	

Diese Brookite erreichen meist nur die Gröfse von einer Linie, doch zuweilen auch mehrerer Linien. Der Glanz ihrer Flächen erlaubt genaue Messungen. An mehreren

Krystallen aus der Sammlung des Hrn. Dr. Krantz ermittelte ich, dafs ihre Kantenwinkel, so weit die Genauigkeit meiner Messungen reichte, völlig übereinstimmen mit den von Kokscharoff für die uralischen Brookite erforschten, und in Betreff der englischen Krystalle von ihm bestätigten Werthen.

Ein Handstück der Berl. Univ. Sammlung belehrt über die Weise des Vorkommens der Brookite von Ellenville, welche allerdings sehr verschieden ist von dem Schweizerischen Vorkommen, was bei der ähnlichen Ausbildung beider auffallen mufs. Die amerikanischen Brookite sind nämlich in Begleitung von Quarzkrystallen auf Blende und Kupferkies aufgewachsen. Wie die Maderaner Brookite zeigen auch die Ellenviller zuweilen eine dünne Schicht äufserst feiner Quarzkrystalle, welche die eine Seite der Tafel bedeckt. Auch sieht man bei den Ellenvillern sehr regelmäfsig jene sanduhrförmige Zeichnung, welche Hessenberg von den Maderaner Krystallen erwähnt. Zieht *man* nämlich in der rechteckigen Brookit-Tafel die beiden Diagonalen, so sind von den so entstehenden vier Dreiecken die beiden der Endfläche oben und unten anliegenden dunkel, die beiden seitlichen Dreiecke hell gefärbt.

V. *Ueber die elektrische Flaschenentladung; von W. Feddersen in Leipzig.*

I.

Die Vorstellungen, welche man sich bisher über die Bewegung der Elektricität zu machen gewohnt war, scheinen zum Theil einer wesentlichen Umgestaltung zu bedürfen. Eine längere von mir angestellte Untersuchung, von welcher ein Theil bereits in meiner Doctordissertation, (Kiel, 1857, Schwers'sche Buchhandlung) ein andrer, wenn auch nur in vorläufigen Umrissen in den Berichten der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften (Bd 11, S. 171 und Bd. 13, S. 13) veröffentlicht worden ist, hat mir gezeigt, dafs da, wo sich zwei geschiedene endliche Elektricitätsmengen plötzlich mit einander vereinigen, die Art und Weise, wie man sich bisher den Vorgang der Vereinigung gedacht hat, in den meisten Fällen eine in der Natur nicht begründete ist. Man war gewohnt, die elektrische Entlandung entweder als eine gleichmäfsig vom Maximum der Stromstärke bis zum völligen Verschwinden des Stromes verlaufende Erscheinung aufzufassen, oder aber anzunehmen, dafs an der Uebergangsstelle der Elektricität in der Luft ein stofsweiser Uebergang in sogenannten Partialentladungen stattfinde. Die nähere Untersuchung zeigt, dafs diese Entladungsarten zwar beide vorkommen, dafs sie aber in fast allen Fällen, wo man einen metallischen Schliefsungsbogen hat, einer anderen Entladungsart der »*oscillatorischen*« Platz machen, bei welcher die Elektricitäten nicht nur in einer Richtung, sondern abwechselnd *hin-* und *her*fliefsen.

Man war ferner allgemein der Ansicht, dafs die elektrische Entladung durch einen Leiter von geringem Widerstande eine unmefsbar kleine Zeit in Anspruch nehme. Meine Untersuchung bestätigt diese Annahme nicht, und führt zu dem Schlusse, dafs die so vielfach angezogenen

Experimente von Wheatstone eine eigenthümliche Deutung erlitten hatten. Selbst wenn man nach Wheatstone annehmen zu können glaubte, dafs mit wachsendem Widerstande des Leiters die Entladung an Dauer zunehme, so zeigen meine Experimente, dafs auch diese Annahme nicht im weitesten Umfange richtig ist, dafs sogar in gewissen Fällen ein *directer einfacher* Zusammenhang zwischen dem galvanischen Widerstande und der Dauer der Entladung fehlt.

Die in der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften gemachte Mittheilung giebt vollständig die Gesichtspunkte, von welchen fernerhin die elektrische Entladung betrachtet werden mufs. Der besseren Uebersicht wegen darf ich indefs nicht unterlassen, eine allgemeine Analyse der elektrischen Entladung, wie sie nach meiner Untersuchung bei der Leidener Flasche stattfindet, noch einmal zu wiederholen.

Grundanschauungen von der Elektricitätsbewegung während der Entladung.

Schaltet man als Entlader zuerst einen möglichst geringen Widerstand ein, so treten in dem Leiter abwechselnd entgegengesetzte elektrische Ströme auf: Es findet die »*oscillatorische*« Entladung statt. Und zwar wird man sich die Sache nicht dergestalt zu denken haben, dafs die Elektricität nur so lange sich bewege, bis die disponible Ladung verzehrt, d. h. also bis von der positiven Bewegung die Hälfte dieser Ladung verschwunden und gleichzeitig von der negativen Belegung eine andere Hälfte entgegengesetzter Elektricität an der positiven Belegung angelangt ist, sondern der Art, dafs die Elektricität in diesem Augenblicke, wo die beschleunigenden Kräfte aufhören, in Folge eines ihr zukommenden Beharrungsvermögens ihre Bewegung noch in demselben Sinne fortsetze [1]). Die Folge wird seyn, dafs

1) Wollte man sich die elektrische Bewegung als eine Schwingungsbewegung der materiellen Theilchen denken, so läge nichts im Wege, das Beharrungsvermögen in den schwingenden Theilchen zu suchen.

die elektrische Flasche eine disponible Ladung von negativer Elektricität bekommt. Ist diese Ladung soweit vorgeschritten, dafs die lebendige Kraft der bewegten Elektricität durch das Wachsen der Spannkräfte von auf's Neue geschiedenen elektrischen Massen verzehrt ist, so wird ein momentaner Ruhezustand eintreten, und dann in derselben Weise eine Entladung der Flasche in entgegengesetztem Sinne von vorher stattfinden. Dann folgt ganz ebenso wieder eine positive Entladung, darauf eine negative u. s. f. Wir haben die Erscheinung, dafs die Elektricität in wellenartigen hin- und hergehenden Strömen den Draht durchläuft. Könnten wir uns einen widerstandslosen Leiter denken, so würden diese Oscillationen niemals aufhören; da aber jeder Leiter einen gewissen Wiederstand bietet und derselbe so wirkt, als wenn die Elektricität eine Art Reibung in denselben erführe, wobei beständig ein Theil der lebendigen Kraft verbraucht (in Wärme verwandelt) wird, so mufs die elektrische Bewegung nach einer gröfseren oder kleineren Anzahl von Oscillationen bald unmerklich werden. Diefs ist unter verschiedenen Umständen bei 30, 20, 10 oder noch weniger Oscillationen der Fall. Hat man eine bestimmte Anzahl von Oscillationen beobachtet und vergröfsert den Widerstand des Leiters, so zeigt sich diese Anzahl geringer. Bei jeder elektrischen Oberfläche giebt es einen gewissen Widerstand, bei welchem in dem Schliefsungsbogen von gegebener Form nur *eine* Oscillation übrig bleibt. Diefs ist der Punkt, wo die oscillatorische Entladung aufhört und einer anderen Entladungsweise Platz macht. Von da an beobachtet man mit wachsendem Widerstande die »*continuirliche*« Entladung. Mit dem Durchbruch der Elektricität in dem Funken stellt sich der elektrische Strom im Leitungsdraht her, erreicht bald ein Maximum, um fernerhin gleichförmig und allmählich mit dem Verschwinden der Elektricität aus dem Reservoir abzunehmen: wenn von der disponiblen Ladung die halbe positive Elektricität auf der äufseren, die halbe negative Elektricität auf der inneren Belegung angekommen ist, hat jede Elektritätsbelegung auf-

nähernden Messungen, dafs die seltene Fläche der Elbaer Krystalle mit P eine stumpfere Kante bilden als l. Jene Neigung beträgt zwischen 124° und 125°. Bei der unvollkommnen Ausbildung jener Fläche ist eine sichere Bestimmung nicht möglich. Vielleicht ist es eine Fläche ($\frac{9}{7}a' : c : \infty b$). Diese würde gegen die Axe c sich neigen unter dem Winkel 61° 1', die Kante mit $P = 124° 54'$.

Schliefslich erscheint es der Erwähnung werth, dafs die neue Fläche l, obgleich sie durch Zonen nicht bestimmbar ist, erscheint, während man *a priori* hätte glauben sollen, dafs von Endflächen zwischen x und r die gröfsere Wahrscheinlichkeit eine andere gehabt hätte, welche durch zwei sich in ihr kreuzende Zonen $i : o : v'$ und $i' : o' : v$ bestimmt wäre. Diese Fläche, deren Zeichen ($\frac{5}{7}a' : c : \infty b$) würde sich neigen zur Axe c 57° 29', zur Fläche $P = 121° 22'$.

2. Ueber eine Fläche mit nicht einfachem Ausdrucke am Brookit, und über den Brookit von Ellenville.

Das Krystallsystem des Brookits ist unter den rhombischen Systemen eines der formenreichsten. Schon Miller führt aufser den drei Einzelflächen vier vertikale rhombische Prismen, zwei Längs- und zwei Querprismen, dreizehn Oktaeder auf. Kokscharoff, dem wir die genauesten Messungen des Brookits verdanken, (*Materialien z. Min. Russl. B. II, S.* 274) fügte nachträglich noch ein Oktaeder hinzu. Unter den Oktaedern findet sich eines, welches Miller bezeichnet mit $\theta = 14\ 5\ 18$, d. i. nach Weifs $= (3\frac{3}{5}a : 1\frac{2}{7}b : c)$ oder $\frac{2}{5}a : \frac{1}{7}b : \frac{1}{9}c)$, nach Naumann's Bezeichnungsweise $= \breve{P}\,{}^{14}_{5}$. Miller fügt hinzu: *The faces θ are so very uneven that the symbol of the form cannot be determined with certainty; it may be* 11 5 14, d. i. nach Weifs $= (2\frac{4}{5}a : 1\frac{3}{11}b : c)$ oder $(\frac{1}{3}a : \frac{1}{11}b : \frac{1}{14}c)$, $= \frac{11}{14}\breve{P}\,{}^{11}_{5}$.

An den russischen Brookiten aus der Goldseife Atliansk bei Miask hat Kokscharoff die Fläche θ nicht gefunden, dieselbe auch im ersten Bande seines Werkes nicht er-

wähnt. Doch im zweiten Bande S. 278 beschreibt und zeichnet er zwei sehr schöne Brookit-Krystalle aus Nord-Wales, welche die Fläche θ wohl ziemlich ausgedehnt, wenn auch nicht gehörig gut ausgebildet zeigten. Obgleich die von ihm ausgeführten Messungen hinreichend gut in Rücksicht der Flächenbeschaffenheit übereinstimmen mit den nach Miller's Formel 14 5 18 berechneten Winkeln, so scheint Kokscharoff demnach seine Messungen nicht als vollgültigen Beweis für die Existenz jenes nicht einfachen Flächen-Ausdrucks anzusehen.

Der Nachweis einer Fläche, welche die drei Axen in so complicirten Verhältnissen schneiden würde, schien mir nicht ohne einiges theoretisches Interesse zu seyn. Finden sich nämlich wirklich solche Flächen im rhombischen Systeme, so ist man in Betreff des monoklinen Systems nicht berechtigt eine Axenwahl zu verwerfen aus dem Grunde, weil dieselbe nicht immer die Flächen unter so einfachen Zeichen darstellt, wie irgend eine andere Wahl. Hiermit soll indefs nicht der Vortheil einfacher Flächenzeichen geleugnet werden.

An einem Brookit-Krystall (s. Fig. 8 Taf. VI.) aus dem nördlichen Wales aus der Krantz'schen Sammlung, welche mir durch die Güte ihres Besitzers in dankenswerther Weise zum Studium geöffnet ist, waren die Flächen θ so gut ausgebildet, dafs ich hoffen konnte an demselben jeden Zweifel über den Ausdruck jener Flächen zu heben. Der in Rede stehende Krystall ist eine Combination folgender Formen:

$M = (a : b : \infty c)$	$y = (4a : c : \infty b)$	$e = (2a : b : c)$
$l = (a : 2b : \infty c)$	$x = (2a : c : \infty b)$	$d = (\frac{3}{4}b : c \infty a)$
$a' = (a : \infty b : \infty c)$	$v = (2a : 3b : c)$	$t_\theta = (\frac{1}{2}b : o \infty a)$
$c = (c : \infty a : \infty b)$	$z = (2a : 2b : c)$	

Indem ich mich als Spiegelbildes des Lichtes einer Lampe bediente, suchte ich am Reflections-Goniometer nach Zonen, welche θ bestimmen könnten, und überzeugte mich,

dafs θ sich mit e in einer Kante schneidet parallel der Kante $M:e$, und dafs sie aufserdem eine Abstumpfung der Kante $v:d$ bildet. Hieraus erhellt sofort, sey es nach den Gesetzen der Zonenlehre, sey es auf dem Wege der Construktion, dafs θ in der That die von Miller zuerst aufgestellte Formel erhalten mufs. Quenstedt führt in seinem Handbuche der Mineralogie S. 544 ein Oktaeder k an, welches der Zeichnung und Beschreibung zufolge mit unserm θ identisch ist, giebt demselben aber das Zeichen $(6a:\frac{3}{2}b:c)$. Wenn er nun dabei bemerkt, dafs k mit der darunter liegenden Oktaeder-Fläche e nach Dufrénoy den sehr stumpfen Winkel 170° 45′ bilde, so liegt dieser Angabe ein Irrthum zu Grunde. Dufrénoy's Winkelangabe bezieht sich unzweifelhaft auf das Oktaeder $\theta = (\frac{2}{5}a:\frac{1}{7}b:\frac{1}{9}c)$. Die Abweichung von dem durch Rechnung erhaltenen Kantenwinkel 169° 29½′ beruht in der unvollkommenen Flächenausbildung.

Bezeichnen wir nun in Uebereinstimmung mit Koksscharoff die seitliche Endkante des Oktaeders θ mit X, die vordere oder hintere mit Y, die Seitenkante mit Z, den

Neigungswinkel der Kante X zur Axe c durch α
» » » » Y » » c » β
» » » » b » » b » γ

so berechnen sich folgende Werthe nach der Formel

	$(\frac{2}{5}a:\frac{1}{7}b:\frac{1}{9}c)$;	$(\frac{1}{5}a:\frac{1}{11}b:\frac{1}{14}c)$;	$(6a:\frac{3}{2}b:c)$
X	= 151° 47′ 38″	144° 58′ 28″	162° 10′ 46″
Y	= 109 55 14	110 53 0	116 30 46
Z	= 77 10 30	80 27 38	66 35 34
α	= 53 42 6	53 25 26	57 48 54
β	= 72 41 13	68 9 38	79 24 23
γ	= 67 0 17	61 37 34	73 26 59

und für die Kantenwinkel:

$\theta : e$	$= 169^\circ\ 29'\ 36''$	$172^\circ\ 5'\ 24''$	$162^\circ\ 55'\ 31''$
$\theta : M$	$= 123\ 47\ 15$		$117\ 13\ 9$
$\theta : v$	$= 157\ 34\ 5$	$159\ 38\ 10$	$156\ 21\ 18$
$\theta : c$	$= 141\ 24\ 45$		

Die an dem Krystall Fig. 8 Taf. VI ausgeführten Messungen ergaben folgende Werthe:

$$\theta : e = 169^\circ\ 30'$$
$$\theta : M = 123\ 36$$
$$\theta : v = 157\ 45$$
$$\theta : c = 141\ 34$$

Es unterliegt also keinem Zweifel, dafs θ in der That die Formel $(\frac{2}{5}a : \frac{1}{7}b : \frac{1}{9}c)$ erhalten mufs.

In Betreff der Oktaeder $(6a : \frac{3}{2}b : c)$ und $\frac{1}{5}a : \frac{1}{11}b : \frac{1}{14}c)$ mag noch erwähnt werden, dafs das erstere auch in die Zone $M : e$ fallen würde, eine Bedingung der das letztere nicht genügt.

Die Flächen θ erscheinen sehr gewöhnlich an den Brookit-Krystallen von Tremaddoc, wenn auch selten so ausgedehnt wie die Fig. 8 und 9 Taf. VI es andeuten. Diese Figuren stellen die beiden verschiedenen Ausbildungsweisen dar, in welchen die in Begleitung von Albit und Quarz auf Klüften eines grünen Schiefers aufgewachsenen Brookite von Tremaddoc erscheinen. Die Krystalle Fig. 8 zeichnen sich neben ihrem gröfseren Flächenreichthum [1]) noch dadurch aus, dafs sie mit blutrothem Lichte durchscheinen. An den Krystallen Fig. 9 fehlen meist die Querprismen und die Endfläche oder diese sind aufserordentlich schmal und klein; auch sind diese Krystalle undurchsichtig und von

1) Aufser den oben angeführten Flächen beobachtet man an denselben noch die Längsfläche $b = (b : \infty a : \infty c)$, die Grundform $o = (a : b : c)$ und zwei andere Oktaëder $n = (\frac{1}{2}a : b : c)$, $k = (\frac{1}{2}a : \frac{2}{3}b : c)$. k wird bestimmt durch die beiden Zonen $\theta : e : k : M$ und $t : n : k : a$, wurde an englischen Krystallen noch nicht angeführt, wohl aber an russischen von Kokscharoff bestimmt (s. Mat. z. Min. Rufsl. Bd. II, S 273).

einer mehr in das Gelbe fallenden Farbe. Anfangs war ich geneigt zu glauben, dafs jene beiden verschiedenen Ausbildungsweisen verschiedenen Fundorten angehörten. Bei einer Durchsicht der Brookite in der Berliner Sammlung fand ich indefs, dafs beide Formen auf ein und demselben Handstücke aufgewachsen vorkommen.

Auch die Brookite aus dem Maderaner Thal in der Schweiz, welche durch Wiser (Neues Jahrbuch etc. 1854 S. 26—30) beschrieben, durch Hessenberg (Mineral. Notizen, Fortsetzung S. 11) in krystallographischer Hinsicht untersucht und gezeichnet wurden, weisen die Flächen θ auf, wie Hessenberg bereits erkannte. Wie aber die Brookite von diesem Fundorte überhaupt nur klein, so erscheint θ nur von sehr geringer Ausdehnung. Da ich im vergangenen Sommer das Maderaner Thal mehrfach besuchte und zahlreiche Brookit-Handstücke durchmustern konnte, so erlaube ich mir Folgendes über sein Vorkommen mitzutheilen. Der Brookit findet sich auf schmalen Gängen im Talkgneifs — aus weifsem Feldspath, Quarz und zusammenhängenden Lagen hellgrünen Talks bestehend — besonders im Etzli-Thal, welches sich östlich vom Bristenstock zum Maderaner Thal herabsenkt, und im Grieseren Thal, einer von Süd sich steil zum Maderaner Thal herabziehenden, wilden Felsschlucht. Die älteste Gangbildung, welche zunächst die Saalbänder bekleidet, ist eine Lage sehr kleiner Krystalle von Albit und weifsem Quarz (I); darauf folgen Citrine von ziemlich normaler Ausbildung, begränzt von den Prismen- und Dihexaederflächen, selten eine Rhombenfläche (II); auf den Citrinen liegt eine neue Gangbildung (III), deren Krystalle wasserhell, von abweichender Bildung. Sie liegen meist mittelst einer Prismenfläche oder -kante auf den Citrinen, gekrümmt, in gewundenen Reihen aneinanderschliefsend, tafelförmig. In der Lage (I), sowie in dem Nebengestein selbst, in der Nähe des Gangs entdeckt man, doch kaum dem blofsen Auge bemerkbar, sehr kleine Anatase. Auf den Bildungen I und II

finden sich Brookite, deren Bildung also während längerer Zeit mufs fortgedauert haben. Die dünnen tafelförmigen Krystalle sind meist zur Hälfte in die Quarze und Citrine eingesenkt. Auch auf den Lagen II und III finden sich, wenn auch sehr selten, ganz kleine Anatas-Oktaëder.

Auf andern Handstücken sieht man den Brookit begleitet nicht von Albit sondern von Adular. Diese mögen von einem etwas verschiedenen Fundorte herrühren. Während die Brookite aus dem Maderaner Thal als dünne rechteckige Tafeln erscheinen, indem in der Endigung die Endfläche sehr vorherrscht, Längsprismen und Oktaëder zurücktreten, so finden sich von Quarz begleitet »am St. Gotthardt« auch Krystalle von etwas verschiedenem Ansehen. Es sind rhombische Tafeln (deren Winkel $93^\circ\ 16\frac{1}{2}'$ und $86^\circ\ 43\frac{1}{2}'$), zugeschärft durch die Flächen des Oktaëders $e = (2a : b : c)$. Diese Krystalle, an denen die Flächen des Prismas M meist nur untergeordnet erscheinen, sind zuweilen an ihren Endecken zugespitzt durch die Flächen θ.

Mit den Brookiten aus dem Maderaner Thale haben in Hinsicht der Flächenausbildung eine grofse Aehnlichkeit die Krystalle von Ellenville, Ulster C. New York, deren auch Dana in der 4. Aufl. des *System of Mineralogy* erwähnt. Wie die Fig. 10 lehrt sind die Ellenviller Brookite tafelförmig durch Ausdehnung der vertical getreiften Querfläche mit welcher folgende Formen in Combination treten:

$M = (a : b : \infty c)$	$c = (c : \infty a : \infty b)$
$l = (a : 2b : \infty c)$	$y = (4a : c : \infty b)$
$b = (b : \infty a : \infty c)$	$x = (2a : c : \infty b)$
$z = (2a : 2b : c)$	$n = (\frac{1}{2}a : b : c)$
$e = (2a : b : c)$	$t = (\frac{1}{2}b : c : \infty a)$
$o = (a : b : c)$	

Diese Brookite erreichen meist nur die Gröfse von einer Linie, doch zuweilen auch mehrerer Linien. Der Glanz ihrer Flächen erlaubt genaue Messungen. An mehreren

Krystallen aus der Sammlung des Hrn. Dr. Krantz ermittelte ich, dafs ihre Kantenwinkel, so weit die Genauigkeit meiner Messungen reichte, völlig übereinstimmen mit den von Kokscharoff für die uralischen Brookite erforschten, und in Betreff der englischen Krystalle von ihm bestätigten Werthen.

Ein Handstück der Berl. Univ. Sammlung belehrt über die Weise des Vorkommens der Brookite von Ellenville, welche allerdings sehr verschieden ist von dem Schweizerischen Vorkommen, was bei der ähnlichen Ausbildung beider auffallen mufs. Die amerikanischen Brookite sind nämlich in Begleitung von Quarzkrystallen auf Blende und Kupferkies aufgewachsen. Wie die Maderaner Brookite zeigen auch die Ellenviller zuweilen eine dünne Schicht äufserst feiner Quarzkrystalle, welche die eine Seite der Tafel bedeckt. Auch sieht man bei den Ellenvillern sehr regelmäfsig jene sanduhrförmige Zeichnung, welche Hessenberg von den Maderaner Krystallen erwähnt. Zieht man nämlich in der rechteckigen Brookit-Tafel die beiden Diagonalen, so sind von den so entstehenden vier Dreiecken die beiden der Endfläche oben und unten anliegenden dunkel, die beiden seitlichen Dreiecke hell gefärbt.

V. *Ueber die elektrische Flaschenentladung; von W. Feddersen in Leipzig.*

I.

Die Vorstellungen, welche man sich bisher über die Bewegung der Elektricität zu machen gewohnt war, scheinen zum Theil einer wesentlichen Umgestaltung zu bedürfen. Eine längere von mir angestellte Untersuchung, von welcher ein Theil bereits in meiner Doctordissertation, (Kiel, 1857, Schwers'sche Buchhandlung) ein andrer, wenn auch nur in vorläufigen Umrissen in den Berichten der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften (Bd 11, S. 171 und Bd. 13, S. 13) veröffentlicht worden ist, hat mir gezeigt, dafs da, wo sich zwei geschiedene endliche Elektricitätsmengen plötzlich mit einander vereinigen, die Art und Weise, wie man sich bisher den Vorgang der Vereinigung gedacht hat, in den meisten Fällen eine in der Natur nicht begründete ist. Man war gewohnt, die elektrische Entlandung entweder als eine gleichmäfsig vom Maximum der Stromstärke bis zum völligen Verschwinden des Stromes verlaufende Erscheinung aufzufassen, oder aber anzunehmen, dafs an der Uebergangsstelle der Elektricität in der Luft ein stofsweiser Uebergang in sogenannten Partialentladungen stattfinde. Die nähere Untersuchung zeigt, dafs diese Entladungsarten zwar beide vorkommen, dafs sie aber in fast allen Fällen, wo man einen metallischen Schliefsungsbogen hat, einer anderen Entladungsart der »*oscillatorischen*« Platz machen, bei welcher die Elektricitäten nicht nur in einer Richtung, sondern abwechselnd *hin-* und *her*fliefsen.

Man war ferner allgemein der Ansicht, dafs die elektrische Entladung durch einen Leiter von geringem Widerstande eine unmefsbar kleine Zeit in Anspruch nehme. Meine Untersuchung bestätigt diese Annahme nicht, und führt zu dem Schlusse, dafs die so vielfach angezogenen

Experimente von Wheatstone eine eigenthümliche Deutung erlitten hatten. Selbst wenn man nach Wheatstone annehmen zu können glaubte, dafs mit wachsendem Widerstande des Leiters die Entladung an Dauer zunehme, so zeigen meine Experimente, dafs auch diese Annahme nicht im weitesten Umfange richtig ist, dafs sogar in gewissen Fällen ein *directer einfacher* Zusammenhang zwischen dem galvanischen Widerstande und der Dauer der Entladung fehlt.

Die in der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften gemachte Mittheilung giebt vollständig die Gesichtspunkte, von welchen fernerhin die elektrische Entladung betrachtet werden mufs. Der besseren Uebersicht wegen darf ich indefs nicht unterlassen, eine allgemeine Analyse der elektrischen Entladung, wie sie nach meiner Untersuchung bei der Leidener Flasche stattfindet, noch einmal zu wiederholen.

Grundanschauungen von der Elektricitätsbewegung während der Entladung.

Schaltet man als Entlader zuerst einen möglichst geringen Widerstand ein, so treten in dem Leiter abwechselnd entgegengesetzte elektrische Ströme auf: Es findet die »*oscillatorische*« Entladung statt. Und zwar wird man sich die Sache nicht dergestalt zu denken haben, dafs die Elektricität nur so lange sich bewege, bis die disponible Ladung verzehrt, d. h. also bis von der positiven Bewegung die Hälfte dieser Ladung verschwunden und gleichzeitig von der negativen Belegung eine andere Hälfte entgegengesetzter Elektricität an der positiven Belegung angelangt ist, sondern der Art, dafs die Elektricität in diesem Augenblicke, wo die beschleunigenden Kräfte aufhören, in Folge eines ihr zukommenden Beharrungsvermögens ihre Bewegung noch in demselben Sinne fortsetze [1]). Die Folge wird seyn, dafs

1) Wollte man sich die elektrische Bewegung als eine Schwingungsbewegung der materiellen Theilchen denken, so läge nichts im Wege, das Beharrungsvermögen in den schwingenden Theilchen zu suchen.

die elektrische Flasche eine disponible Ladung von negativer Elektricität bekommt. Ist diese Ladung soweit vorgeschritten, dafs die lebendige Kraft der bewegten Elektricität durch das Wachsen der Spannkräfte von auf's Neue geschiedenen elektrischen Massen verzehrt ist, so wird ein momentaner Ruhezustand eintreten, und dann in derselben Weise eine Entladung der Flasche in entgegengesetztem Sinne von vorher stattfinden. Dann folgt ganz ebenso wieder eine positive Entladung, darauf eine negative u. s. f. Wir haben die Erscheinung, dafs die Elektricität in wellenartigen hin- und hergehenden Strömen den Draht durchläuft. Könnten wir uns einen widerstandslosen Leiter denken, so würden diese Oscillationen niemals aufhören; da aber jeder Leiter einen gewissen Wiederstand bietet und derselbe so wirkt, als wenn die Elektricität eine Art Reibung in denselben erführe, wobei beständig ein Theil der lebendigen Kraft verbraucht (in Wärme verwandelt) wird, so mufs die elektrische Bewegung nach einer gröfseren oder kleineren Anzahl von Oscillationen bald unmerklich werden. Diefs ist unter verschiedenen Umständen bei 30, 20, 10 oder noch weniger Oscillationen der Fall. Hat man eine bestimmte Anzahl von Oscillationen beobachtet und vergröfsert den Widerstand des Leiters, so zeigt sich diese Anzahl geringer. Bei jeder elektrischen Oberfläche giebt es einen gewissen Widerstand, bei welchem in dem Schliefsungsbogen von gegebener Form nur *eine* Oscillation übrig bleibt. Diefs ist der Punkt, wo die oscillatorische Entladung aufhört und einer anderen Entladungsweise Platz macht. Von da an beobachtet man mit wachsendem Widerstande die »*continuirliche*« Entladung. Mit dem Durchbruch der Elektricität in dem Funken stellt sich der elektrische Strom im Leitungsdraht her, erreicht bald ein Maximum, um fernerhin gleichförmig und allmählich mit dem Verschwinden der Elektricität aus dem Reservoir abzunehmen: wenn von der disponiblen Ladung die halbe positive Elektricität auf der äufseren, die halbe negative Elektricität auf der inneren Belegung angekommen ist, hat jede Elektritätsbelegung auf-

gehört. Der sehr rasch nach dem Eintritt der Entladung beständig abnehmende Strom wird schon bald für unsere Mittel der Wahrnehmung unmerklich. Die Wahrnehmbarkeit dauert jedoch um so länger, je weiter wir den Widerstand vergrößern. Aber auch hier dürfen wir den Widerstand nicht in's Unbegränzte ausdehnen, denn bald erreichen wir mit wachsendem Widerstande einen Punkt, wo die continuirliche Entladung nicht mehr in ihrer vollen Reinheit auftritt; wir finden, daſs dann keine Entladung der Flasche im eigentlichen Sinne stattfindet, ein zischender Funke stellt die Entladung dar, und wenn wir denselben untersuchen, zeigt es sich, daſs er aus einer Menge einzelner Funken besteht. Wir haben jetzt nicht mehr eine Entladung, die den ganzen Schlieſsungsdraht in gleicher Weise trifft, sondern was sich entladet sind in jedem Partialfunken die Polkörper des Entladungsapparates. Die Flasche, die entladen wird, ist das Funkenmikrometer, und seine Verbindung mit der Leidener Flasche bewirkt nur, daſs es *sich* nach erfolgter Entladung sehr rasch wieder regenerirt. Diese Entladung habe ich bei Anwendung dünner Röhren, die zu Widerständen mit destillirtem Wasser gefüllt waren, schon früher beobachtet[1]) und »*intermittirende*« Entladung genannt.

Die *oscillatorische* Entladung zeigt die gröſste Regelmäſsigkeit, die *continuirliche* Entladung wird wegen ihrer geringeren Stromstärke für jeden Moment schon mehr durch störende äuſsere Einflüsse, z. B. durch Luftströmungen oder Veränderung des Funkenkanales durch übergeführte Metalltheilchen in ihrem Verlaufe alterirt. Es ist möglich, daſs sie dasselbe wäre, was bei gewissen Entladungen des Ruhmkorff'schen Apparates, die Aureole[2]) genannt worden ist, welche vielleicht von den langsamer nachflieſsenden Elektricitäten der Spirale gebildet würde. Am wenigsten Regelmäſsigkeit zeigt, wie ich anangezogenen Orten weiter erläutert habe, die intermittirende Entladung, weil hier auch noch die Veränderung der Polflächen durch jede Partialentladung auf die folgende von Einfluſs seyn muſs.

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 72.

2) Vergleiche Rijke, Pogg. Ann. Bd. 111, S. 612 u. f.

Methode der Untersuchung.

Die obigen Vorstellungen über die Entladung resultiren aus einer Reihe von Untersuchungen, und die Existenz der hin- herfliefsenden Ströme ergiebt sich aus so vielen Beweisen, dafs ich darauf verzichten mufs, dieselben unmittelbar aufzuführen; sie werden indefs im Laufe der Veröffentlichungen alle an den geeigneten Orten zur Sprache kommen. Von den Methoden, welche die Oscillationen bewiesen haben, führe ich zur Zeit nur diejenige auf, welche mir die eclatantesten Resultate geliefert hat. Es ist die Methode eines rotirenden Hohlspiegels.

Die Untersuchungen, welche ich nach dieser Methode ausgeführt habe, lassen sich in 2 Gruppen theilen, jenachdem ich die Beobachtungen direct mit dem Auge gemacht, oder den Dienst des Auges durch eine empfindliche photographische Platte versehen liefs. Die Resultate der letzteren Beobachtungsreihe sind da, wo eine hinreichende Lichtstärke ihre Anwendung gestattet, weit schärfer und sicherer, allein es treten manche besondere Schwierigkeiten dabei auf, sodafs für andere Physiker ein Nachexperimentiren weniger einfach ist; aus diesem Grunde gebe ich zuerst und abgesondert für sich diejenigen Beobachtungen, welche zur ungefähren Orientirung dasselbe leisten und weit leichter sich nachmachen lassen; ich erläutere dabei nur diejenigen von mir gefundenen Gesetze, welche sich im Wesentlichen auf Wahrnehmung mit dem blofsen Auge stützen.

Will man, wie Wheatstone es versucht hat, die Erscheinung der Funkenentladung in einem rotirenden *Planspiegel* beobachten, so ist man genöthigt, Auge und Gegenstand dem Spiegel so nahe zu bringen, dafs man das Bild aus der deutlichen Sehweite wahrnimmt. Anderenfalls wird die richtige Accomodation zu schwer, und fast niemals erhält man ein deutliches Bild auf der Netzhaut. Doch selbst wenn man es erhielte, so müste man wiederum zur Messung kleiner Zeittheilchen sehr grofse Rotationsgeschwindigkeiten anwenden, was einen gröfseren Aufwand am Apparat erfordert. Ferner wäre man zur Vermeidung eines

grofsen Luftwiderstandes auf einen kleinen Spiegel beschränkt, welcher wiederum ein kleines Gesichtsfeld zur Folge hätte. Diese Unzuträglichkeiten habe ich am folgenden Apparate beseitigt.

Rotationsapparat. (Taf. VII, *AB* Fig. 1).

In der Ecke eines kleinen Zimmers an der dicken Aufsenmauer befestigt befindet sich in schwerem gufseisernen Rahmen (*AB*) ein einfaches Uhrwerk aus 3 Rädern und aus einer Schraube ohne Ende auf einer vertikalen Spiegelaxe (*a*) bestehend.

Eine Schnur (*b*) an der bis $1\frac{1}{4}$ Centner gehängt werden können, zieht an der Welle (*c*) und vermag der Spiegelaxe eine Umdrehungsgeschwindigkeit bis zu 100 Rotationen in einer Sekunde zu ertheilen.

Mit einer Uhr, welche auf Fünftel-Sekunden zu arretiren ist, läfst sich nach den Umdrehungen eines der Räder die Rotationsgeschwindigkeit recht genau bestimmen. An der Constanz des Tones, die der Apparat giebt, kann man aufserdem controliren, ob die Rotationsgeschwindigkeit gleichmäfsig bleibt.

Bei geringer Rotationsgeschwindigkeit sorgen 2 Windflügel und ein horizontales Schwungrad (*d*) an der Spiegelaxe für die Gleichmäfsigkeit der Bewegung. Dadurch wird bei geringer Geschwindigkeit der Fehler, welcher aus der ungleichmäfsigen Bewegung hervortreten könnte, ein verhältnifsmäfsig kleinerer, als bei den gröfseren Geschwindigkeiten.

An der Spiegelaxe befinden sich zwei schneidenförmige Arme (*e*) von Messing, welche mit ihren 2 Millimeter breiten scharfen Enden bei einer bestimmten Stellung der Axe 2 an dem Rahmen isolirt befestigten Drähten (*g*) gegenüberstehen. Die Länge jedes der Arme beträgt, von der Drehungsaxe gerechnet, etwa 100^{mm}. Die beiden isolirten Drähte werden durch Funkenapparat und Widerstand mit den Belegungen der Leidener Flasche verbunden, so dafs bei bestimmter Stellung der Axe eine Entladung der Flasche durch

die Arme ermöglicht ist. Das Schwungrad sammt den Armen ist nur durch eine Fassung aus trocknem Holze von den Metallmassen des Rotationsapparates isolirt. In fast allen Fällen genügt indefs diese Isolation.

Funkenapparat. (*CD* Taf. VII, Fig. 1).

In gleicher Höhe mit der Rotationsaxe ungefähr 500^{mm} von derselben entfernt steht auf einem massiven Postamente der Funkenapparat (*CD*), ein aus isolirender Substanz gebildetes Gehäuse, in welchem sich neben einander 2 Paare von Polkugeln (*pp'*) befinden. Beide Paare sind so mit der Leitung in Verbindung gebracht, dafs bei Entladung der Flasche die Elektricität die beiden eingeschalteten Luftstrecken nach einander durchläuft und in dem Gehäuse 2 verticale Funken neben einander, etwa 60^{mm} von einander entfernt, auftreten. Durch eine kleine Oeffnung im Gehäuse werfen die Funken ihr Licht in horizontaler Richtung auf die Rotationsaxe.

Die doppelte Erzeugung eines Funkens dient erstens dazu, um, wenn die Entladung bei richtiger Stellung des Spiegels geschieht, durch Vergleichung beider Bilder entscheiden zu können, was in der Erscheinung von der allgemeinen Bewegung der Elektricität am Leitungsdrahte und was von den zufälligen Umständen abhängig ist, die mit der Natur der Pole und der Explosion zusammenhängen; zweitens dazu, um die Beobachtung zu erleichtern[1]). Die Kugeln lassen sich zu beliebiger Schlagweite zwischen 1 und 10^{mm} einstellen.

Die Kugeln, zwischen denen der Funken überspringt, waren für gewöhnlich aus Kupfer, doch habe ich auch dafür Platina, Zink, Eisen anzuwenden versucht, indefs ge-

1) Da nämlich der Funke nicht ganz genau bei einer bestimmten Stellung des Spiegels überschlägt, und das Bild bald mehr auf die rechte, bald mehr auf die linke Seite des Gesichtsfeldes geworfen wird, so sichern zwei 60^{mm} von einander entfernte Funken dem Beobachter weit eher *ein* scharfes Bild, wie ein einziger Funken; und oft genügt die Beobachtung eines einzigen Bildes.

funden, dafs, wenn möglicherweise die verbrennenden Metalltheilchen auch auf die Farbe und Lichtintensität des Funkens im Allgemeinen einen Einfluſs ausüben, die Erscheinungen, welche von der Art der Elektricitätsbewegung herrühren, nicht im geringsten dadurch alterirt werden. Auf die Gröfse und Heftigkeit der Explosion ist der Stoff der Kugeln von einigem Einfluſs, wie z. B. der Funke an Umfang zunimmt, wenn man die Polkugeln mit Kohle überzieht.

An den mit Ruſs überzogenen Kugeln brachte die Entladung durch einen kurzen metallischen Schliefsungsbogen noch eine andere bemerkenswerthe Erscheinung hervor. Nach einer solchen Entladung zeigte sich nicht nur ein einziger Punkt, von dem dieselbe ausgegangen schien, sondern mehrere Punkte neben einander, welche von Ruſs befreit, das Metall durchschimmern liefsen. Später wird man noch klarer einsehen lernen, dafs diefs zweifelsohne von den einzelnen auf einander folgenden Oscillationen, die nicht absolut genau dieselbe Bahn einschlugen, herrührte.

Will man, wie ja stets der Spiegelrotationsapparat es zum Zweck hat, eine Funkenverbreitung beobachten, so ist es wünschenswerth, die Funkenbahn, wie man sie bei ruhendem Spiegel sieht, auf einen möglichst engen Raum zu beschränken, vor allen darf die Elektricität nicht auf mehreren Wegen zwischen je zwei Polen übergehen, weil man sonst in Gefahr käme, in Folge der Spiegelrotation als zeitlich getrennt anzusehen, was im Funken selbst räumlich geschieden, aber gleichzeitig ist. Man darf nämlich niemals vergessen, dafs alle Veränderungen, welche man in der Richtung der Rotationsbewegung wahrnimmt, als zeitliche Veränderungen aufzufassen sind. Unterschiede dagegen, die man in verticaler Richtung, z. B. zwischen den beiden Polen, wahrnimmt, sind durchaus räumlicher Natur und sollen, wenn sie in derselben Verticalen liegen, für einen und denselben Moment gelten. Jene Gefahr der zeitlichen Deutung einer räumlichen Gröfse habe ich einfach dadurch beseitigt, dafs die Polkugeln bis auf einen kleinen frei gelassenen Punkt mit Schellack überzogen wurden. Der freie Punkt, an den der Uebergang der Elektricität gebunden war, hatte einen

Durchmesser von etwa $\frac{1}{4}$ Millimeter. Von Zeit zu Zeit mufs die Oberfläche dieses isolirenden Schellacküberzuges wieder erneuert werden, weil sich nach einer Anzahl von Entladungen rings um den freien Punkt ein dünner Metallspiegel oder eine Oxydschicht abgelagert hat, wodurch die Beschränkung des elektrischen Stromes auf eine ganz bestimmte Bahn wieder aufgehoben werden kann.

Spiegel und Spiegelbild

Auf der Rotationsaxe sind mit dem Rücken gegen einander zwei Hohlspiegel (*s*) befestigt. Bei einem Theile der Beobachtung dienten als Hohlspiegel zwei Concavgläser, welche ich aus einer Partie Pariser Brillengläser No. 19 als brauchbar herausgefunden[1]) und nach der Steinheil'schen Methode versilbert hatte; sie waren kreisförmig und hatten einen Radius von 18^{mm}. Der Krümmungsradius ihrer Fläche betrug 527^{mm}. Bei einem anderen Theile der Beobachtung dienten zwei in der Steinheil'schen Fabrik geschliffene viereckige Gläser, welche 100^{mm} hoch, 30^{mm} breit einen Krümmungsradius von 500^{mm} hatten. Sie waren ebenfalls nach jener Methode versilbert. Die Reflexion geschah, wie ich wohl kaum zu erwähnen brauche, an der vorderen Silberschicht.

Hatte das Spiegelpaar jene Stellung, bei welcher vermittelst der Arme an der Ratationsaxe überhaupt nur eine Entladung zu Stande kommen konnte, so war das Licht, welches aus dem Funkenapparate auf den einen der Spiegel fiel, von diesem gegen eine aufrechtgestellte matte Glasplatte (*P*) reflectirt, die sich dicht unter dem Funkenapparate befand. Hier kam in natürlicher Gröfse ein Bild des Funkens zu Stande, und zwar waren Funkenapparat und Glas-

1) Unter 40 Flächen zeigten sich bei der Prüfung nur wenige sphärisch, und unter diesen nur zwei gleiche. Die Prüfung ist hinreichend leicht und scharf, wenn man seitlich nahe am Kugelmittelpunkte der sphärischen Flasche ein mit einer Nadel in Papier fein punktirtes Kreuz aufstellt und von hinten beleuchtet. Am geeigneten Orte fängt eine matte Glasplatte das Bild auf. Eine richtige Einstellung mufs noch für die Lupe eine scharfe Zeichnung geben.

platte so angeordnet, dafs sowohl der Funke, als auch sein Bild sich möglichst nahe dem Kugelmittelpunkt des Spiegels befanden.

Stand der Spiegel so, dafs sich das Funkenbild senkrecht unter dem Funken erzeugte, dann war jeder Funke um ungefähr 30^{mm} nach oben, das Bild auf der matten Glasplatte um ebensoviel nach unten vom Kugelmittelpunkte verschoben. Hieraus entsteht eine sphärische Abweichung, welche die Schärfe des Bildes beeinträchtigt, und nicht zu beseitigen ist. Denn die Platte läfst sich nicht so einstellen, dafs die Abweichung (h) nach der Höhe und die Abweichung (b) nach der Breite ziemlich verschwinden, doch man kann der Platte eine Stellung geben, dafs $b = h$ wird. In dieser Stellung ist für die runden Spiegel

$$b = h = 0^{mm},04$$

für die Steinheil'schen Spiegel

$$b = h = 0^{mm},06$$

Gröfsen, die durchaus zu vernachlässigen sind.

Hatte der Spiegel jedoch nicht genau die vorher erwähnte Stellung, sondern trat die Entladung bei einer, wenn auch nur wenig anderen Stellung der Arme ein, so war eine dadurch bedingte Vergröfserung der sphärischen Abweichung zu berücksichtigen. Ein solcher Mangel an Präcision des Eintritts der Entladung war bei Rotation des Apparates etwas sehr Gewöhnliches. Allein, wenn die dadurch hervorgebrachte Verschiebung des Bildes nicht mehr betrug, als circa 60^{mm} nach jeder Seite, so berechnet sich für die runden Spiegel

eine Maximalabweichung von circa $\frac{1}{6}^{mm}$,

eine Gröfse, welche das mit dem Auge an dem aufblitzenden Funkenbilde Unterscheidbare noch lange nicht erreicht. Für die Steinheil'schen Spiegel findet man

$$b = 0^{mm},05 \qquad h = 0^{mm},24,$$

bei diesen Beobachtungen für das Auge gleichfalls verschwindende Gröfsen.

Aus demselben Umstande, dafs das Auge bei der momentan wirkenden Lichterscheinung Veränderungen, die auf

einen allzu kleinen Raum (etwa von Millimeterbreite) beschränkt sind, nicht wahrnehmen kann, folgt auch, dafs zur deutlichen Wahrnehmung stattfindender Veränderungen der Spiegel sich noch rascher drehen mufs, als nur einfach erfordert wird, damit sich 2 verschiedene auf einander folgende Bilder des Funkens — der ja immerhin eine gewisse Breite besitzt — nicht durch Uebereinanderlagerung verwischen. Dann aber wird das Bild auf der Glasplatte, gegen welche man das Auge in beliebiger Sehweite stellen kann, vollkommen geeignet, die zeitlichen Veränderungen, welche an Farbe und Lichtintensität in der Funkenlinie stattfinden, räumlich getrennt dem Auge vorzuführen.

Elektrische Batterie.

Das elektrische Reservoir, welches entladen wurde, bestand aus 1 — 16 nahe gleichen Flaschen, die im Durchschnitt jede 2,2 □′ (oder genauer 0,2006 □Meter) innere Belegung und eine Glasdicke von 4^{mm} — 5^{mm} hatten. Durch besondere Versuche möchte ich noch den genaueren Werth für die Kapacität der Flaschen ermitteln; ich mufs diefs jedoch einer spätern Zeit vorbehalten.

Leitungswiderstände.

Der kleinste Widerstand, durch den die Batterie geschlossen werden konnte, wurde durch die nöthigen Verbindungsdrähte gebildet, welche aus Messing oder Kupfer und fast überall über 2^{mm} dick waren. Die absolute Länge dieser Verbindungsstücke betrug gerade 5 Meter.

Es kam mir darauf an, den Wiederstand des Schliefsungsbogen beträchtlich vermehren zu können, ohne seine Länge wesentlich zu vergröfsern. Ich bildete zu diesem Zwecke Widerstände aus Fäden verdünnter Schwefelsäure von verschiedener Dicke, eingeschlossen in Glasröhren [1]).

1) Man thut wohl, die Glasröhren von einer innern Weite zu wählen, welche nicht geringer ist als 1 Linie, weil andernfalls bei einer starken oscillatorischen Entladung die Flüssigkeit leicht herausgeschleudert oder gar die Röhre gesprengt wird.

Die verdünnte Schwefelsäure hatte das spec. Gewicht 1,25, wo nach Horsford und Becker ein Wendepunkt ihrer Leitungsfähigkeit liegt. Eine wenig gröfsere oder eine wenig geringere Concentration bringt nach genannten Beobachtern keine Aenderung im Widerstande hervor. Bei verdünnter Schwefelsäure von anderer Concentration übt dagegen eine kleine Menge zuviel zugesetzten Wassers oder eine geringe Verdampfung schon einen grofsen Einflufs auf die Leitungsfähigkeis aus. Die Einheit — zur Abkürzung häufig durch »red. S Länge« bezeichnet — nach welcher die Widerstände berechnet sind, ist bei meinen Angaben eine 1^{mm} dicke Säule obiger verdünnter Schwefelsäure von 1^{m} Länge. Zur leichteren Orientirung habe ich noch in einzelnen Fällen die Angaben auf den Widerstand eines Silberdrahtes von 1^{mm} Dicke zurückführt, wobei nach den Angaben von Horsford (und Becker) in runder Zahl angenommen ist, dafs 1 Meter eines 1^{mm} dicken Fadens verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,25 denselben galvanischen Widerstand besitzt, wie 700000 Meter eines 1^{mm} dicken Silberdrahtes[2]). Gebe ich die Widerstände durch die Länge eines solchen Silberdrahtes an, so kann bei meinen Versuchen diese Länge stets nur eine *gedachte* seyn, weil sich später ergeben wird, dafs die Leiterlänge, als solche, einen wesentlichen Einflufs auf die Entladungserscheinung ausübt.

Um den Einflufs der Natur des Schliefsungsbogens und die Existenz einer etwaigen Polarisationswirkung in den Flüssigkeiten zu ermitteln, benutzte ich ferner drei je 50 Meter lange Stücke Neusilberdraht von respective $0^{mm},260$, $0^{mm},247$ und $0^{mm},260$ Dicke. Eine Vergleichung mit einem dünnen Silberdraht ergab den spec. Widerstand dieses Neusilbers 13,2 Mal so grofs, als den des Silbers. Hiernach würden also jene 150 Meter einen galvanischen Widerstand bieten, der 0,045 Meter eines 1^{mm} dicken Fadens verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,25 gleich käme, vor-

1) Da nach Arndtsen das reine Kupfer einen vom Silber nur wenig abweichenden Widerstand bietet, habe ich in der früheren vorläufigen Veröffentlichung dieselbe Reductionszahl für Kupferdraht gesetzt.

ausgesetzt, dafs keine wesentliche Polarisationswirkung zu berücksichtigen sey, durch welche der Widerstand der Flüssigkeit ein scheinbar gröfserer werden könnte.

Beobachtungen bei *kursem* Schliefsungsbogen.

Hat man die Batterie durch den Funken- und Rotationsapparat, aufserdem aber nur durch die nothwendigsten Verbindungsstücke geschlossen, und stellt die Rotationsaxe so, dafs auf der matten Glasscheibe ein deutliches Bild von Funken entsteht, so sieht man letzteren als eine $1 - 2^{mm}$ dicke Linie von schwachen mehr oder weniger schmalen Lichtsäumen eingefafst. Die immerhin nicht unbeträchtliche Breite der Funkenbahn nimmt mit wachsendem Widerstande ab und beschränkt sich bei Einschaltung einer passenden Flüssigkeitssäule auf eine feine Lichtlinie.

Läfst man unter den verschiedensten Bedingungen den Rotationsapparat sich mit mäfsiger Geschwindigkeit bewegen, so sieht man das Funkenbild nach seiner Breite zu einem Bande ausgezogen, oder wenigstens nach der Seite der Bewegung gleichsam verwischt.

Bildet ein Leiter erster Klasse den Widerstand im kurzen Schliefsungsbogen, so zeigt bei passender Drehungsgeschwindigkeit — bei meinen Versuchen waren etwa 50 Rotationen des Spiegels in der Sekunde nöthig — die leuchtende Funkenbahn im Bilde auf der matten Glasplatte nach der Seite der Bewegung nicht allein keine scharfe Gränze mehr, sondern die breite Funkenlinie, die man bei ruhiger Stellung des Spiegels auf der Platte abgebildet sieht, wird aufserdem noch bedeutend nach einer Seite in die Breite gezogen, man sieht den Funken zu einem Lichtschweife verbreitet, gleich einem schmalen leuchtenden, sich keilförmig endendem Bande. Dieser farbige Lichtstreifen (Fig. 2 Taf. VII) welcher aus dunklem Grunde aufblitzt, beginnt in einem blendenden Gelbweifs und in dem Maximum seiner Intensität. Weiter gegen das Ende wird die Nüance mehr bräunlich- oder grünlichweifs, doch ist die Lichtintensität

so grofs, dafs die Farbennüancen nur schwach hervortreten. Häufig endet hiermit die Lichterscheinung, meistens schliefst sich indefs eine lang ausgezogene Spitze in einem prachtvollen Kupferroth daran. Das Ende dieses mit dem Anfange verglichen, nur lichtschwachen Rothes, löst sich in Dunkelheit auf. Eine scharfe Bestimmung des Aufhörens ist daher nicht möglich. Man ist zugleich so sehr von der Stellung des Auges gegen die matte Glasplatte und von dem Grade der Aufmerksamkeit abhängig, dafs man sich nicht wundern dürfte, wenn der rothe, lichtschwache Theil des Bildes sich aus diesen Gründen der Wahrnehmung zuweilen ganz entzöge, selbst wenn er existirte.

Aufmerksame Beobachtung, und vor Allem die Beachtung der beiden gleichzeitig neben einander sich abbildenden Funken zeigt indefs, dafs ein nicht seltenes Fehlen des rothen Schweifes keineswegs in der mangelhaften Wahrnehmung begründet ist. Es läfst sich hinreichend oft beobachten, dafs derselbe bei dem einen Funkenbilde fehlt, wenn er bei dem anderen gleichzeitig sehr schön auftritt, oder umgekehrt. Der weifse lichtstarke Theil ist dagegen bei beiden verbreiterten Funken von keiner merklichen Verschiedenheit der Länge, selbst dann nicht, wenn beide Funken eine sehr verschiedene Schlagweite haben. Im letzteren Falle zeigt das dunklere kupferrothe Ende dagegen eine wesentliche Verschiedenheit; bei den kleineren Funken ist der rothe Theil stets weniger entwickelt. Die beiden Kugelpaare, zwischen denen sich die beiden Funken bilden, sind nur durch ganz dicke Drähte getrennt, sodafs daran nicht zu denken wäre, dafs sich die Elektricitätsbewegung an *einem* Funken noch fortsetzen könnte, wenn sie am *anderen* schon geendet hätte. Aus den Beobachtungen kann man daher den Schlufs ziehen, dafs nur der lichtstarke weifsliche Theil des Funkenbandes unmittelbar durch die Elektricitätsbewegung erzeugt seyn kann, dafs dagegen der höchst veränderliche kupferrothe Schweif allein von den Folgen der Explosion und Temperaturerhöhung herrühren mufs.

Ich möchte annehmen, dafs die Lufttheilchen und die übergerissenen fein zertheilten Metallpartikelchen, welche während der Elektricitätsbewegung zu einer sehr hohen Temperatur erhitzt sind, erst allmählich ihre Anfangstemperatur wieder erlangen. Je mehr sie abgekühlt sind, desto langsamer erfolgt die weitere Abkühlung, und daraus suche ich zu erklären, dafs die Theilchen verhältnifsmäfsig so lange in der Rothglühhitze verharren. Dafs diese Abkühlung bei zwei Funken derselben Entladung auf verschiedene Weise stattfinden kann, wird nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dafs durch die Unregelmäfsigkeit der Explosion bald mehrere bald wenigere, bald gröfsere bald kleinere Partikelchen übergeführt werden, dafs die Luft eine bald gröfsere, bald geringere Ausdehnung erleidet. Diese Erklärung macht es zugleich begreiflich, warum ich dasselbe rothe Schweifende wahrnahm, wenn ich statt der Kugel aus Kupfer deren aus Zink, Eisen, oder Platin anwendete, da alle Metalle auf gleiche Weise zuletzt durch die Rothgluth hindurchgehen müssen. Auch die Beobachtungen, dafs bei Einschaltung einer grofsen Leiterlänge oder eines grofsen Widerstandes die Entwicklung des rothen Schweifes beeinträchtigt oder ganz unterdrückt wird, scheinen hiermit im Einklange zu stehen, denn auf beide Weisen wird die mittlere Stromintensität der Entladung und damit natürlich auch die Heftigkeit der Explosion geschwächt. Es können daher nicht mehr so grofse Metallpartikelchen abgerissen werden und in's Glühen gerathen.

Man könnte allenfalls noch die Frage aufwerfen, warum nicht jeder gewöhnliche Funke bei directer Betrachtung von einem solchen Lichte eingesäumt erscheint; die Luft- und Metalltheilchen werden mit einer grofsen Geschwindigkeit zur Seite geschleudert; sie büfsen ihre Lichtkraft erst ein, wenn sie schon aus der elektrischen Bahn herausgetreten sind. Dafs ein direct gesehener Funke dennoch keine kupferroth gefärbten Säume zeigt, wird wahrscheinlich nur in der Unfähigkeit unseres Auges liegen, neben der höchst intensiv leuchtenden Funkenlinie eine so schwache Farben-

nüance noch wahrzunehmen. Es wäre einfach die nachtheilige Folge einer Irradiation.

Soviel glaube ich wenigstens jetzt schon als sicher hinstellen zu können: Der dunklere rothe Schweif, welcher bei Entladung durch einen längeren Schliefsungsbogen und gröfsere Widerstände bei Anwendung kleinerer Elektricitätsmengen regelmäfsig zu fehlen scheint, ist für die Bewegung der Elektricität etwas durchaus Accidentelles. In dem helleren Theile darf man dagegen erwarten, ein Bild der elektrischen Vorgänge während der Entladung zu finden. Dieser Theil ist, wie oben bemerkt, blendend weifs mit schwachen Farbennuancen. Wegen des Uebergewichts von weifsem Lichte läfst sich die Farbennüance schwierig bestimmen. Dazu kommt, dafs wie bei dem rothen Theile auch hier die Farbe etwas ist, was mit der elektrischen Bewegung in keinem unmittelbaren Zusammenhange zu stehen scheint. Das Bestimmende für die Färbung möchte wohl allein der Zustand der erhitzten Luft und Metallpartikelchen seyn, denn sie ist wesentlich durch das Material der Polkugeln bestimmt, doch, da das reine Weifs namentlich am Anfange der Entladung so aufserordentlich überwiegt, nicht in dem Grade, als man vielleicht erwarten könnte. Wo die Lichtintensität geschwächt ist, wie bei Einschaltung eines sehr langen Leiters und gröfserer Widerstände, tritt die Farbenverschiedenheit stärker hervor. Ich habe in dieser Hinsicht Beobachtungen mit Kugeln von Kupfer, Platin, Zink und Eisen gemacht; beim Zink war z. B. eine mehr grünliche Färbung vorherrschend, während im Gegensatze dazu der lichtstarke Theil bei Kupfer und Platin einen Stich in's Gelbviolette zu haben schien. Der Gegenstand lag mir jedoch nicht so nahe, um ihn eingehender zu studiren, bevor diejenigen Einzelheiten der Erscheinung an's Licht gezogen waren, welche mit gröfserer Constanz auftreten.

Dauer der Totalentladung.

Wenn der helle Theil des Bildes in seiner Länge wirklich der Dauer der Elektricitätsbewegung entspricht oder

auch nur ihr proportional ist, so könnte man doch noch zweifelhaft seyn, ob derselbe auch diejenige Dauer anzeigt, welche bei gewöhnlicher Flaschenentlandung ohne Rotationsapparat stattfinden würde. Man könnte glauben, der schnelle Vorübergang der an der Rotationsaxe befestigten Schliefsungsarme bei den Verbindungsdrähten (*g*) müsse von wesentlichem Einfluſs seyn auf die Dauer, doch schon im Voraus kann man dieſs als unwahrscheinlich bezeichnen. Da man die Rotationsgeschwindigkeit so regulirt, daſs die Funkenschweife nicht länger erscheinen, als $\frac{1}{2}$ bis 1 Decimeter, so ist die Ortsveränderung eines Punktes an der Uebergangsstelle bei beiden Schliefsungsarmen sehr gering, circa 3^{mm} im Maximum, und da die Schliefsungsarme schneidenförmig in circa 2^{mm} breite Enden auslaufen, so bleibt die Gröfse des Luftzwischenraums während der Entladung fast ungeändert. Mitunter kann es jedoch vorkommen, daſs die Entladung eintritt, bevor die diametrale Stellung erreicht oder auch nachdem sie schon überschritten ist. Allein da selbst in diesen Fällen die Erscheinung des Funkens auf der matten Glasplatte in keiner Weise eine andere scheint, als in allen übrigen Fällen, so bestätigt das Experiment im weitesten Sinne, daſs die Dauer nicht wesentlich von der Bewegung des Rotationsapparates beeinflufst seyn kann.

Wenn also hier auch keine Fehlerquelle liegt, so sind die Fehler, welche aus der Schwierigkeit der Beobachtung, aus der Unsicherheit der Entscheidung, wo man die Gränze des hellen Theiles zu setzen hat, entspringen, doch so groſs, daſs die Angaben über die Dauer, selbst wenn sie schon das Mittel sind aus einer Anzahl von Beobachtungen, stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet bleiben werden. Annahmen indeſs, wie man sie irrthümlich aus den Wheatstone'schen Versuchen hergeleitet hat, und womit man Gefahr läuft, um das Hundertfache fehl zu greifen, dürften nach meinen Messungen wohl nicht mehr statthaft seyn. Man wird bei optischen und physiologischen Versuchen nicht mehr annehmen können, daſs die Entladung einer

Leidener Flasche durch einen kurzen metallischen Schliefsungsbogen eine momentane sey, zugleich wird man aber durch die Bestimmung des Gränzwiderstandes in die Lage gesetzt, die Entladung auf ihre kleinstmögliche Dauer beschränken zu können.

Die Bestimmungen der Schweiflänge wurden entweder mit Abschätzung durch nachherige Vergleichung mit einem Maafsstabe, oder in der Weise gemacht, dafs an die matte Glasplatte Papierstreifen von bekannter Breite befestigt wurden. Mit dieser Breite konnten die Dimensionen des dicht über den Streifen sich abbildenden Lichtschweifes verglichen werden. Das Mittel aus einer Anzahl von Beobachtungen liefert dann einen angenäherten Werth für die zu messende Zeit.

Ein Beispiel möge es erläutern. Bei Anwendung einer Flasche von 2,2□′ innerer Belegung, bei $4\frac{1}{2}^{mm}$ Schlagweite und einer Geschwindigkeit von 52 Rotationen [1]) des Spiegels in einer Sekunde erhielt ich für die Länge des *lichtstarken* Theiles im Funkenschweif folgende Zahlen in Millimeter angegeben:

30 25 25 35 25 $22\frac{1}{2}$ $27\frac{1}{2}$ 25 30 $27\frac{1}{2}$ 30

hierzu ist das Mittel

$$27\frac{1}{2}^{mm},$$

woraus sich eine Dauer von 0,00009 Sekunden für die Dauer der intensiven Lichtentwicklung berechnet.

In dieser Weise ist die angegebene Dauer stets das Resultat aus einer Reihe von Beobachtungen.

Als sich dieselbe Flasche bei derselben Schlagweite und bei 90 Spiegelrotationen entlud, war die Dauer der verschiedenen Farben im Funkenbande, (durch je 10 einzelne Beobachtungen bestimmt), folgende:

Dauer des gelblichen Weifs 0″,00003 } Dauer des weifsen
Dauer des grünlichen Weifs 0″,00004 } Lichtes 0″,00007.
Dauer des röthlichen Endes 0″,00006
0″,00013.

1) Die angegebene Zahl der Rotationen bezieht sich immer auf eine Sekunde, sowie auch die Angabe der Zeiten stets auf diese Einheit bezogen ist.

Die Farbe, sowie die relative Dauer derselben im Funkenbilde stellt sich, wie schon oben erwähnt, keineswegs immer in gleicher Weise, jedoch ist obiges Beispiel für Entladungen durch einen kurzen, gut leitenden Schliefsungsdraht bezeichnend.

Vergröfserung von Schlagweite und elektrischer Oberfläche verlängern jede die Dauer der Entladung. Folgende Zahlen mögen zum Beweise dienen;

Zahl der Flaschen	Rotationen in 1″	Zahl der Beobachtungen	Schlagweite in Millimetern	Dauer des weifslichen Lichtes in Sekunden
1	55	11	$1\frac{1}{2}$	0,00004
	55	19	$3\frac{3}{4}$	0,00007
	21	24	$3\frac{3}{4}$	0,00008
	$12\frac{1}{2}$	19	$6\frac{3}{4}$	0,00010
	$12\frac{1}{2}$	21	10	0,00018
	21	12	10	0,00013
	$36\frac{1}{2}$	7	10	0,00013
4	55	8	$1\frac{1}{2}$	0,00006
	21	13	$3\frac{3}{4}$	0,00013
	$12\frac{1}{2}$	14	$3\frac{3}{4}$	0,00015

Vergröfserung des Widerstandes kann die Dauer der Entladung auf ein Minimum beschränken.

Ohne die Länge[1]) des Schliefsungsbogens wesentlich zu vergröfsern, schaltete ich Widerstände von verdünnter Schwefelsäure ein. Dabei nahm die Dauer der elektrischen Bewegung mehr und mehr ab. Die Figuren 3 und folgende, welche eine Anschauung von den auf der Platte wahrgenommenen Erscheinungen geben sollen, sind in der Weise umgekehrt gezeichnet, dafs der Schatten auf der Zeichnung dem Lichte in der Erscheinung entspricht. Von Fig. 3 bis Fig. 13 Taf. VII nimmt man mit beständig zunehmendem Widerstande eine beständige Abnahme der Funkendauer wahr. Bei Entladung zweier Flaschen und einem $\ddot{S}$ = Widerstande von $0^m,006$ red. Länge traten nur Erscheinungen auf, wie sie Fig. 12 und 13 zeigen. Bei $0^m,009$ red. $\ddot{S}$ = Länge blieb

1) Die Länge betrug 6 bis 7 Meter.

die Erscheinung dieselbe, nur waren in den Fällen, wo aufser der scharfen 1 bis 2^{mm} breiten Funkenlinie noch Säume als Verlängerung des Lichtes an den Polen beobachtet wurden, dieselben dünner und fadenförmiger als in Fig. 11 oder 12. Der Funke sah fast so aus, wie bei ruhendem Spiegel, nur eine wenig ausgerissene Begränzung nach der Seite der Bewegung zeigte in den Fällen, wo auch von den Säumen nichts zu sehen war, den Sinn der Spiegeldrehung an. Bei 0^{m},012 red. $\ddot{S}$ = Länge trat nun schon in den meisten Fällen wieder eine Verbreitrung ein und wuchs mit wachsendem Widerstande, (Fig. 14 bis 19 Taf. VII). Dieselbe war jedoch in ihrem Habitus, wie es auch schon die Figuren 14 bis 19 deutlich zu erkennen geben, ganz verschieden von der Verbreiterung bei geringem Widerstande, insofern meist zwei parallele Säume dem oberen und unteren Ende des Funkens entsprechend auftraten und *parallel blieben* bis zum gänzlichen Verschwinden. Der von beiden Säumen eingeschlossene Raum ist entweder dunkel (meistens bei kleineren Elektricitätsmengen und gröfserer Schlagweite), oder mit einem blauweifsen, röthlichviolettem Lichte angefüllt, welches fast stets schon vor dem Ende der eben erwähnten Säume verlöscht, am Ende aber fahnenartig zerschlitzt ist (meist bei kleinerer Schlagweite und nicht allzugrofsem Widerstande, Fig. 16). Die Länge der beiden Säume ist meistens verschieden. Wir haben jetzt ganz und gar die *continuirliche* Entladung vor uns, wie ich sie in diesen Annalen Bd. 103, S. 71 und 79 beschrieben habe. Es gelten dieselben Gesetze: Mit Vergröfserung des Widerstandes nimmt sie an Ausdehnung zu und bei Einschaltung einer grofsen Länge destillirten Wassers macht sie streckenweise der *intermittirenden*[1]) Entladung Platz.

1) Die intermittirende Entladung zeigte sich in der Art, wie ich sie in diesen Annalen Bd. 103, S. 72 beschrieben habe, jedoch in noch seltenerer Regelmäfsigkeit, weil hier die Veränderung an der Unterbrechungsstelle des jetzigen Rotationsapparates von bedeutendem Einfluls ist, auf die Strömung der geringen Elektricitätsmenge, welche bei jedem Inter-

Bei Entladung zweier Flaschen durch einen Widerstand von $0^m,009$ red. $\ddot{S}$ = Länge haben wir offenbar einen Wendepunkt für die Entladungsweise. Den zugehörigen Widerstand habe ich »*Gränzwiderstand*« genannt.

Die Dauer der Entladung hat hier ein Minimum erreicht. Die bis zu diesem Punkte stattfindende Entladung habe ich die »*oscillatorische*« genannt [1]) und die Hauptgesetze der Oscillationen angegeben [2]). Sieht man auch bei den eben angeführten Versuchen mit bloſsem Auge keine Andeutung der Oscillationsstreifen, so werde ich doch ihre Existenz später durch die schlagendsten Versuche auch hierfür nachweisen, und obige Benennung dadurch rechtfertigen.

Der Uebergang der *oscillatorischen* in die *continuirliche* Entladung ist keineswegs so scharf und bestimmt ausgedrückt, wie man für dieses wichtige Element wünschen könnte. Da hier der Widerstand das Maſsgebende ist, so könnten die vielen lockeren Verbindungsstellen, welche sich bei der Leidener Flasche gar nicht vermeiden lassen, und wo jede neue Entladung eine Veränderung hervorbringt, Ursache der Inconstanz seyn. Ich habe daher bei späterer Einrichtung der Versuche die Verbindungsstellen gelöthet, wo es nur irgend thunlich war.

Die Unsicherheit der bisher beschriebenen Art zu beobachten hielt mich ab, eine vierte Decimale anzugeben, da schon die Einheit der dritten Stelle nicht sicher ist. Diese Unsicherheit, die bei Anwendung gröſserer Electricitätsmengen, wo die Totalentladungen bei gleichmäſsigem Drehen der Elektrisirmaschine langsamer auf einander folgen noch wächst, ist der Grund, weshalb ich hier nicht habe unter-

mittenzfunken übergeht. Bei meinen früheren Versuchen war durch amalgamirte auf einer amalgamirten Unterlage schleifende Federn während der Entladungserscheinung im Spiegel eine unterbrochene Verbindung an den beiden veränderlichen Punkten hergestellt. Die Annahme, die ich a. a. O. S. 72 gemacht: daſs die continuirliche Entladung erst mit stark zunehmendem Widerstande mehr und mehr in die intermittirende übergeht, fand sich hier also wieder vollkommen bestätigt.

1) Diese Annalen CXII. S. 452.

2) Diese Annalen CVIII. S. 497.

suchen können, inwiefern der *Gränzwiderstand* bei Veränderung von Schlagweite und elektrischer Oberfläche ein anderer wird, oder nicht.

Beobachtungen bei *langem* Schliefsungsbogen.

Hier stellt sich die Sache günstiger. Durch die Einschaltung eines langen gut leitenden Drahtes[1]) wird nämlich die Dauer der Entladung in beträchtlicher Weise vergrö-fsert. Während durch Einschaltung eines Schwefelsäure-Widerstandes von 0,001 red. S = Länge in den kurzen Schliefsungsbogen die Dauer schon merklich verkürzt wird, ist die Entladungsdauer bei Einschaltung eines über 1300 Meter langen für möglichst geringe Inductionen aufgespannten Kupferdrahtes von demselben galvanischen Widerstande um etwa das Drei- bis Vierfache verlängert. Dabei zeigt sich eine ganz eigenthümliche Erscheinung: Wenn man eine hinreichend grofse Rotationsgeschwindigkeit anwendet, so löst sich der helle Theil des Funkenschweifes, wie man ihn auf der matten Glasplatte wahrnahm, in lauter Streifen auf, die parallel sind mit der einfachen Funkenrichtung, und durch dunkle Zwischenräume von einander getrennt werden. Fig. 20, Taf. VII stellt *in den Grundzügen* ein umgekehrtes, (d. h. negatives Bild der Erscheinung dar; im Einzelnen zeigen die Funkenbilder freilich manche Abweichungen von dieser schematischen Zeichnung.

Wie wichtig diese Wahrnehmung für die gesammte Elektricitätslehre immerhin seyn mag, so will ich doch zuerst nur einen untergeordneten Gebrauch davon machen. Die Beobachtung ist nämlich geeignet, einem Einwurfe zu begegnen, den man gegen die Deutung der *Erscheinung bei kurzem Schliefsungsbogen* vorbringen konnte. Dort nahm ich an, dafs die Dauer des intensiv weifsen Lichtes einen Schlufs auf die Dauer der Elektricitätsbewegung erlaubte. Ich mufste auf den Einwurf gefafst seyn, dafs ich zu der

1) Die lange Leitung kann zu diesem Zwecke auch durch einen kürzeren spiralförmig gewickelten Draht ersetzt werden, vorausgesetzt, dafs die Windungen vollständig von einander isolirt sind.

Annahme nicht berechtigt sey, weil die ganze Erscheinung ebenso gut nach einer momentanen Ausgleichung der Elektricitäten, wobei die Luft und Metallpartikelchen auf eine aufserordentlich hohe Temperatur gebracht würden, durch einen einfachen Abkühlungsproceſs der erhitzten Theile bedingt werden könne, daſs man also in dem Funkenschweife nichts weiter zu haben brauche, als ein Abklingen (*sit venia verbo*) des glühenden Funkenkanals. Die Beobachtung der Streifen beseitigt einen solchen Einwurf, sie zeigt, daſs die erhitzten Theilchen unter Umständen sehr rasch abkühlen. Daſs dazu freilich immerhin eine kleine Zeit erforderlich ist, kann ich nicht leugnen, es beweist dieſs schon der Umstand, daſs sich an den letzten der Streifen häufig noch ein längerer lichtschwacher Schweif anschlieſst; es beweist dieſs ferner die Beobachtung, daſs die dunkeln Zwischenräume oft noch mit Licht, wenn auch schwächerer Intensität angefüllt sind. Allein von der bedeutenden Höhe der Temperatur, wie sie während des Strömens der Elektricität stattfindet, sinken die Theilchen im Allgemeinen sehr rasch herunter.

Gegen Ende der Entladung werden die Streifen an Intensität schwächer, behalten aber unverändert ihre Breite bis auf den letzten Streifen, an den sich bei nicht allzugeringer Elektricitätsmenge ein meistens matt leuchtender zugespitzter Lichtschweif anschlieſst. Die Farbe dieses lichtschwachen Endes pflegt aus einem oft gelblichen, oft bläulichen Grün in das Kupferrothe überzugehen, in ähnlicher Weise, wie Fig. 2 Taf. VII es veranschaulichen soll. In dem kupferrothen Theile läſst sich nun niemals eine Spur von Querstreifen beobachten.

Das menschliche Auge ist für Intensitätsbestimmungen nur wenig geeignet; ich würde daher auf die weitere Vertheilung des Lichtes in den einzelnen Querstreifen, wie sie das Auge zu sehen glaubt, wenig Werth legen, wenn nicht die weit schärfere Methode des Photographirens die mit dem Auge gemachten Beobachtungen in den Hauptpunkten ergänzte. Sind die Streifen breit, so scheint nach der Breiten-

ausdehnung in jedem derselben dem Beobachter häufig ein Anschwellen der Lichtintensität bis zur Mitte hin und ein Abschwellen über die Mitte hinaus stattzufinden. Oftmals jedoch vermag das Auge dergleichen Nüancen bei dem einmaligen Aufblitzen der Erscheinung nicht zu unterscheiden, und dann glaubt man wohl, die ganze Entladungserscheinung als ein helles Band gesehen zu haben, welches einfach mit schmalen gleichweit von einander abstehenden dunklen Linien durchsetzt ist. Nur bei gröfseren Schlagweiten bemerkt das Auge eine gröfsere Lichtintensität der Streifen an ihren den Polen entsprechenden Enden. Diefs Ueberwiegen der Polenden kann so grofs werden, dafs die Mitte des Funkenbandes fast lichtlos erscheint.

Charakteristisch ist vor allen Dingen der auf photographischem Wege noch weiter festgestellte Umstand, dafs die Breite der einzelnen Streifen in allen Theilen des Funkenbildes dieselbe ist, und unter sonst gleichen Umständen sich unabhängig von der Höhe der Ladung zeigt.

Dafs *davon* keine Rede seyn kann, an dem Bilde, welches mit seiner Entstehung auf der Netzhaut auch schon wieder geschwunden ist, die Zahl einer Menge von Streifen bestimmt anzugeben, versteht sich wohl von selbst. Nur wenn sich dieselbe um ein Bedeutendes verringert oder vermehrt, kann man diefs erkennen, und zwar findet man dann:

Mit wachsendem Widerstande in einem Schliefsungsbogen, dessen Länge ungeändert bleibt, nimmt die Zahl der Streifen ab, jedoch ohne dafs letztere sich in ihrer Breite irgendwie änderten. Schaltete ich in die Leitung Widerstände von verdünnter Schwefelsäure ein, so kam ich bald an einen Punkt, wo nur 3 Streifen übrig geblieben waren, die sich dann vortrefflich übersehen liefsen. Ein gröfserer Widerstand reducirte die Zahl auf 2; eine weitere Einschaltung von verdünnter Schwefelsäure nahm dem zweiten Streifen von seiner Lichtintensität bis er schliefslich ganz aufhörte sich zu zeigen. Es war nunmehr der erste Streifen an beiden Enden ziemlich scharf begränzt übrig ge-

blieben. Hier war die Dauer der sichtbaren Entladung ein Minimum geworden. Mit weiterer Vergrößerung des Widerstandes dehnte sich die Breite des Streifens rasch weiter aus. Das Licht nahm besonders gegen das Ende an Intensität ab, und von einer scharfen Gränze war keine Rede mehr. Es trat die Erscheinung ein, wie ich sie schon früher wiederholt beobachtet: die *continuirliche* Entladung, wie Fig. 14 bis 19 Taf. VII sie veranschaulicht. Der Punkt, wo nur ein Streifen übrig geblieben ist, und dieser an Breite noch nicht wesentlich zugenommen hat, ist derselbe Wendepunkt, den ich schon bei kurzem Leitungsdraht als einen Wendepunkt für die Dauer der Totalentladung gefunden habe. Den zugehörigen Widerstand — der hier freilich bei derselben Flaschenzahl wegen des veränderten Schliefsungsbogens von dem früheren verschieden ist — nannte ich den *Gränzwiderstand* für die oscillatorische Entladung. Derselbe läfst sich hier weit schärfer bestimmen, als früher, weil das Aufhören des zweiten Streifens einen besseren Anhalt der Bestimmung bietet, als die abzuschätzende Länge allein. Ich darf hier nicht verschweigen, dafs doch noch kleine Schwankungen unter denselben Bedingungen des Experimentes zu beobachten waren. Dieselben waren aber nicht so grofs, um eine ziemlich sichere Bestimmung des *Gränzwiderstandes* zu verhindern. Aus der Einsicht folgender Beobachtungszahlen, die sich auf verschiedene Flaschen beziehen, wird man übrigens auch die nicht ganz beseitigte Unsicherheit ihrer Gröfse nach beurtheilen können.

I. Flasche.

Gesammtwiderstand der Leitung [1]).	
0,007	circa 6 Streifen je 3^{mm} bis 4^{mm} breit
0,009	circa 5 Streifen
0,012	4 Streifen
0,019	3 Streifen

1) In Meter eines 1^{mm} dicken Fadens verdünnter Schwefelsäure angegeben.

Gesammtwiderstand d. Leitung.	
0,026	2 Streifen, zuweilen 3 Streifen
0,035	2 Streifen (wenigstens)
0,045	2 Streifen
0,049	1 Streifen von gegen 4^{mm} Breite meist Andeutung des zweiten.
0,058	1 Streifen, 3 bis 4^{mm} breit, mit einem scharf begränzten Ende
0,063	1 Streifen, mit meist scharf begränztem Ende
0,068	1 Streifen, das Ende wesentlich lichtschwächer, Breite scheint gröfser
0,072	1 Streifen, schon 4^{mm} bis 5^{mm} breit
0,077	1 Streifen, 5^{mm} bis 6^{mm} breit
0,091	1 Streifen, 5^{mm} bis 7^{mm} breit mit matt verlaufendem Ende
0,105	Die continuirliche Entladung ist zu 6 bis 10^{mm} ausgedehnt
1 (ungefähr)	Die continuirliche Entladung ist zu 30 bis 50^{mm} ausgedehnt.

II Flaschen.

0,014	3 Streifen
0,025	2 Streifen, der letzte schon bedeutend lichtschwächer
0,036	1 Streifen, zuweilen eine Andeutung des zweiten
0,041	1 Streifen, stets allein, circa 3^{mm} breit. Dauer 0″,00002 [1])
0,048	1 Streifen, scheint schon etwas breiter, als vorher
0,071	1 Streifen, 5 bis 6^{mm} breit.

VI Flaschen.

0,014	2 Streifen
0,018	2 Streifen, noch vollständig

1) Die Rotationsgeschwindigkeit des Spiegels bei dieser und den folgenden Flaschencombinationen war ein und dieselbe.

Gesammtwiderstand d. Leitung.	
0,021	2 Streifen, der zweite bedeutend lichtschwächer
0,025	1 Streifen, gegen 5mm breit. Dauer 0",00003
0,031	1 Streifen, scheint schon breiter
0,036	1 Streifen, schon um das $1\frac{1}{2}$ bis 2fache breiter
0,048	1 Streifen, circa 10mm breit
0,071	1 Streifen, circa 13mm breit.

VIII Flaschen.

0,011	2 Streifen
0,014	2 Streifen, der zweite lichtschwächer, als vorher
0,016	1 Streifen, der zweite kaum angedeutet
0,018	1 Streifen, nicht breiter geworden. Dauer 0",00004
0,021	1 Streifen, eine entschiedene Verbreiterung noch nicht bemerkt
0,025	1 Streifen, mit geringer Verbreiterung.

XVI Flaschen.

0,004	2 Streifen (zuweilen 3), der erste scheint oft $1\frac{1}{2}$Mal so breit als jeder der anderen, der letzte läuft oft in einen Schweif aus
0,007	2 Streifen
0,011	2 Streifen
0,014	1 Streifen. Dauer 0",00006
0,018	1 Streifen, scheint schon breiter, als zuvor.
0,021	1 Streifen, entschieden breiter
0,025	1 Streifen, etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2Mal so breit, als bei 0,014 Meter Widerstand.

Ich denke, man wird aus vorstehenden Beobachtungen deutlich erkennen, dafs der Wendepunkt für die Dauer der Entladung zugleich derjenige Punkt ist, wo die Theilung des verbreiterten Funkenbildes in Partialstreifen aufhört. Die Beweise, dafs jene Streifen mit Recht den Namen von Oscillationsstreifen führen können, dafs jeder einzelne Oscillationsstreifen durch einen entgegengesetzten

Strom gebildet wird, wie der vorhergehende und nachfolgende, und dafs daher die erste Art der Entladung mit Recht auf den Namen der *oscillatorischen* Entladung Anspruch machen kann [1]), behalte ich späteren Mittheilungen vor. Dort werde ich auch nach vortrefflich gelungenen Photographien zahlreiche Abbildungen von der oscillatorischen Entladung geben, wie ich sie durch den Spiegelapparat erhalten habe. Nehmen wir aus vorstehenden Beobachtungen den *Gränzwiderstand* für verschiedene Flaschenzahl, so erhalten wir die Tabelle, welche schon in diesen Annalen Bd. CXII, S. 453 zu finden ist, die ich aber hier des Zusammenhanges wegen wieder folgen lassen mufs:

	Gränzwiderstand		
Flaschenzahl	beob.	ber.	Diff.
1	0,058	0,056	+ 0,002
2	0,041	0,040	+ 0,001
4	0,025	0,028	— 0,003
8	0,018	0,020	— 0,002
16	0,014	0,014	0

Aus diesen Zahlen sieht man nicht allein, dafs der *Gränzwiderstand* mit zunehmender elektrischer Oberfläche abnimmt, sondern man erkennt auch ein Gesetz dieser Abnahme; dann berechnet man die Werthe nach der Formel

1) In den kürzlich veröffentlichten Untersuchungen des Dr. Paalzow findet derselbe durch die Geifsler'schen Röhren eine Flaschenentladung, in welcher entgegengesetzte Ströme auftreten. Er nennt diese Entladung die »*alternirende*«. Nach wenigen vergleichenden Versuchen mit dem Rotationsapparat scheint sie nicht ganz dasselbe zu bezeichnen, als die *oscillatorische* Entladung, denn die eingeschaltete Röhre deutete in keinerlei Weise jenen Wendepunkt der Entladung an. Wenn nun die Geifsler'schen Röhren in der That nicht geeignet seyn sollten, den Gränzwiderstand zu bestimmen, so dürfte man auch das später von mir angeführte Resultat, dafs keine wesentliche Veränderung des Gränzwiderstandes mit der Schlagweite stattfindet, nicht mit den Resultaten des Dr. Paalzow vergleichen. Aus obigen Gründen würde ferner meine »*continuirliche*« Entladung nicht überall dasselbe seyn können, wie die »normale« Art der Entladung des Dr. Paalzow, auch abgesehen davon, dafs in letzterer wahrscheinlich aufserdem noch die von mir schon früher nachgewiesene »*intermittirende*« Entladung mit inbegriffen seyn würde.

$$w = a \frac{1}{\sqrt{s}},$$

wo w der Gränzwiderstand, a eine Constante und s die elektrische Oberfläche — die Capacität der angewendeten Flaschen — bezeichnet, so erhält man Differenzen, welche durchaus innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegen.

Erinnert man sich an das Minimum der Entladungsdauer, wie ich es bei kurzem Schliefsungsbogen (von 6 bis 7 Meter Länge) an zwei Flaschen gefunden habe [1]), und bedenkt man, dafs bei den zuletzt angeführten Versuchen ein Leiter von gegen 1400 Meter Länge eingeschaltet war, so ersieht man zugleich, dafs der *Gränzwiderstand* mit zunehmender Länge eines mit möglichster Vermeidung der Induction aufgespannten Leiters ebenfalls langsam zunimmt.

Den Einflufs der Schlagweite auf die Gröfse des *Gränzwiderstandes* suchte ich auf dieselbe Weise zu ermitteln, und fand, indem ich die Schlagweite von $1\frac{1}{2}$ bis 6^{mm}, später bis 8^{mm} variirte, keine merkliche Veränderung in der Gränze für die oscillatorische Entladung. Mit derjenigen Sicherheit, welche diesen Beobachtungen entspricht, habe ich daraus geschlossen: *dafs die Gränze der oscillatorischen Entladung überhaupt unabhängig ist von der Höhe der Ladung.*

Die Abhängigkeit jener Gränze von der Gröfse der elektrischen Oberfläche [2]), sowie von der Länge (oder richtiger gesagt, von den sämmtlichen Inductionswirkungen) des Leiters betrachte ich hiermit als erwiesen, ebenso nehme ich die Unabhängigkeit von der Schlagweite an; allein die Unabhängigkeit von der Natur des Leiters, welche ich bisher

1) Das Minimum trat bei einem Schwefelsäure-Widerstande von etwa 0,009 Meter red. $\ddot{S}$ = Länge ein, welcher letztere also in jenem Falle allein den *Gränzwiderstand* bildete, und dem eine Entladungsdauer von $0'',000001$ entsprach.

2) Dafs der Gränzwiderstand auch von der Dicke und Beschaffenheit der isolirenden Schicht abhängig seyn wird, leidet wohl keinen Zweifel, wenn ich auch darüber keine speciellen Versuche angestellt habe.

stillschweigend vorausgesetzt habe, mufs ich noch weiter erörtern. Ich habe die Länge und Aufspannung des Leiters bei constanter Flaschenzahl als das allein Maafsgebende bezeichnet. Ist diese Behauptung richtig, dann mufs die Gränze der *oscillatorischen* Entladung dieselbe bleiben, wenn ich andere Widerstände wähle, oder die Widerstände im Leiter anders vertheile, ohne den Gesammtwiderstand des Schliefsungsbogens zu verändern. Zu dem Zwecke liefs ich die Fäden verdünnter Schwefelsäure, welche nach ihrer Länge einen verschwindenden Theil des Leiters ausmachen, ganz fort, ersetzte dafür aber Theile des auf dem Universitätsboden zu Leipzig aufgespannten Kupferdrahtes durch dünnen Neusilberdraht. Auf diese Weise konnte ich den jetzt ganz metallischen Schliefsungsbogen von beliebigem Widerstande herstellen, ohne an seiner Länge und Art der Aufspannung etwas zu ändern. Die Anführung folgender Beobachtungen, wobei der Widerstand des Schliefsungsbogens eben wie früher auf die Widerstandseinheit eines 1^{mm} dicken Fadens verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,25) von 1 Meter Länge reducirt ist, wird genügen.

II Flaschen [1]).

Widerstand.	
0,015 Meter	2 Streifen, zuweilen 3 Streifen, wovon der letzte sehr lichtschwach
0,029	2 Streifen, wovon der letzte sehr lichtschwach; zuweilen nur 1 Streifen
0,037	1 Streifen
0,045	1 Streifen, schien schon an Breite etwas zuzunehmen.

1) Die Rotationsgeschwindigkeit bei diesen beiden Beobachtungsreihen war dieselbe, wie früher bei Anwendung einer Flasche, von der bei den andern Beobachtungsreihen aber verschieden, so dafs sich die bei 8 Flaschen angegebene Breitenausdehnung nicht mit allen früheren vergleichen läfst.

VIII Flaschen.

Widerstand.	
0,010 Meter	2 Streifen, selten einer allein
0,015	1 Streifen, ohne Andeutung des zweiten, etwa $1\frac{1}{4}^{cm}$ breit
0,022	1 Streifen, scheint wenig verlängert (etwa $1\frac{1}{2}^{cm}$ breit)
0,045	1 Streifen, mehr als doppelt so breit, wie bei 0,015 Widerstand.

Man sieht hieraus, dafs die verdünnte Schwefelsäure durch einen Neusilberdraht vollkommen ersetzt werden kann und *dafs bei den Entladungen der Leidner Flasche durch Flüssigkeiten* (in denen natürlich kein Funke auftreten darf), *keine Polarisationserscheinung in denselben eine merkliche Wirkung äufsert*; denn dann müfste bei Anwendung des Neusilberdrahtes ein *gröfserer* Widerstand für die Gränze der *oscillatorischen* Entladung gefunden werden, wie bei Einschaltung von flüssigen Widerständen, während aus den Beobachtungen eher hervorgehen würde, dafs der *Gränzwiderstand* mit dem Neusilberdrahte umgekehrt ein etwas kleinerer ist. Diese geringe Abweichung, die übrigens schon fast innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler liegt, dürfte wohl als eine unwesentliche zu betrachten seyn, hervorgebracht vielleicht durch mangelhafte Kenntnifs der Widerstände. Es ist ja hinreichend bekannt, wie grofse Abweichungen die Angaben verschiedener Beobachter an metallischen, besonders aber an flüssigen Widerständen zeigen.

VI. *Ueber den Feldspath im geschmolzenen Zustande; von S. D. Hayes.*

Der Feldspath schmilzt bei hoher Temperatur zu einem farblosen Glase, das nicht die mindesten Zeichen von Krystallisation oder von Blätterdurchgängen zeigt. Es schien mir besonders in geologischer Hinsicht wichtig, die Zusammensetzung des geschmolzenen Feldspaths mit der des ungeschmolzenen zu vergleichen. Man hat oft behauptet, dafs kalihaltiges Glas beim Umschmelzen Kali verliere, und dafs dieses als Kalisilicat aus demselben sich verflüchtige, ohne jedoch diese Behauptung durch Versuche unterstützt zu haben.

Ich wählte zu meinen Untersuchungen den gemeinen Feldspath von Lomnitz bei Warmbrunn in Schlesien, von blafsfleischrother Farbe, der auf der Königl. Berliner Porcellanfabrik zur Glasur des Porcellans benutzt wird. Hr. Elsner hatte die Güte denselben in einem Porcellangefäfs in dem Gutofen dieser Fabrik zu schmelzen; der Feldspath war also mehrere Tage einer Temperatur ausgesetzt, die auf 2000° C. geschätzt wird. Er war dadurch vollständig zu einem vollkommen weifsen, etwas blasigen Glase geschmolzen worden. Zur Untersuchung wurden nur Stücke aus der Mitte des Glases angewandt, die von den Wänden des Porcellangefäfses am entferntesten waren.

Wegen der blasigen Structur des Glases hatten kleine Stücken desselben eine bedeutend mindere Dichtigkeit als das feine Pulver. Das specifische Gewicht der kleinen Stücke ist 2,265, das des feinen Pulvers 2,409.

Das specifische Gewicht des ungeschmolzenen Feldspaths bestimmte ich in kleinen Stücken zu 2,562, und als feines Pulver zu 2,574.

Wir finden also hier einen ähnlichen Unterschied in der Dichtigkeit wie beim Vesuvian, Granat, Epidot und

anderen Mineralien im geschmolzenen und im ungeschmolzenen Zustande.

Das feine Pulver des geschmolzenen Feldspaths wird zwar bedeutend mehr durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure angegriffen, als das des ungeschmolzenen. Die Kieselsäure wird indessen aus demselben nicht im gallertartigen, sondern im pulverigen Zustand ausgeschieden; es schien mir daher nicht zweckmäfsig die Analyse durch Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure zu bewirken. Ich hielt es ferner für wichtig, die Untersuchung des geschmolzenen und des ungeschmolzenen Feldspaths nach einer und derselben Methode auszuführen.

Zur Zersetzung des Feldspaths wählte ich das höchst zweckmäfsige Verfahren von L. Smith, und bewirkte die Aufschliefsung durch ein Gemenge von 6 Thln. reiner kohlensaurer Kalkerde und von 1 Thl. Chlorammonium bei einer mäfsigen Rothglühhitze. Die kohlensaure Kalkerde war aus sorgfältig gereinigtem krystallisirtem Chlorcalcium durch Zersetzung mit kohlensaurem Ammoniak bereitet worden. Ich erhielt aus 1,206 Grm. des fein geschlämmten Pulvers 0,778 Grm. Kieselsäure, 0,2483 Grm. Thonerde, die etwas Eisenoxyd enthielt und 0,3054 Grm. alkalische Chlormetalle, aus denen 0,8166 Grm. Kaliumplatinchlorid und 0,0560 Grm. Chlornatrium erhalten wurden.

1,1825 Grm. des fein geschlämmten ungeschmolzenen Feldspaths gaben durch eine gleiche Behandlung 0,7699 Grm. Kieselsäure, 0,2380 Grm. Thonerde, die etwas Eisenoxyd enthielt und 0,2929 Grm. alkalischer Chlormetalle. In diesen wurde nur die Menge des Chlors (als Chlorsilber) zu 0,1466 Grm. bestimmt und daraus die Menge des Chlorkaliums zu 0,2388 Grm. und die des Chlornatriums zu 0,0541 Grm. berechnet.

Die Zusammensetzung des geschmolzenen und des ungeschmolzenen Feldspaths von Lomnitz ist daher:

	Geschmolzener Feldsp.	Ungeschmolzener Feldsp.
Kieselsäure	64,52	65,10
Thonerde mit etwas Eisenoxyd	20,59	20,12
Kali	13,04	12,80
Natron	2,46	2,42
	100,61	100,44.

Die Menge des Eisenoxyds in der Thonerde ist nur eine sehr unbedeutende. Für den Zweck der Untersuchung schien mir eine quantitative Trennung nicht wichtig genug.

Der Feldspath von Lomnitz ist schon 1802 von Valentin Rose untersucht worden[1]). Nachdem vorher durch Klaproth im Leucit das Kali in der unorganischen Natur entdeckt worden war[2]), war diese Analyse die erste, bei welcher quantitativ ein Alkaligehalt in solchen Mineralien bestimmt wurde, welche durch Säuren sich nicht zersetzen lassen. Rose wandte zur Zersetzung die salpetersaure Baryterde an. Das Resultat seiner Analyse war

Kieselsäure	66,75
Thonerde	17,50
Eisenoxyd	0,75
Kalkerde	1,25
Kali	12,00
	98,25.

Diese Analyse unterscheidet sich durch einen Kalkerdegehalt von der meinigen.

Da ich bei meinen Untersuchungen den Feldspath auf einem Kalkerdegehalt nicht geprüft hatte, so wurden 1,2762 Grm. des ungeschmolzenen Feldspaths durch ein Gemenge von kohlensaurem Kali und von kohlensaurem Natron zer-

1) Scherer's allgem. Journ. der Chemie Bd. 8, S. 227.

2) Dessen Beiträge zur chemischen Kenntnifs der Mineralkörper. Bd. 2, S. 39.

legt. Ich erhielt bei dieser Analyse 0,8342 Grm. Kieselsäure oder 65,36 Proc. Nachdem darauf die Thonerde durch Ammoniak abgeschieden worden, erzeugte sich in der filtrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak eine geringe Trübung. Durch starkes Glühen der oxalsauren Kalkerde erhielt ich 0,0023 Grm. Kalkerde oder 0,18 Proc.

Der geschmolzene Feldspath wurde einer gleichen Untersuchung unterworfen. Aus 1,4894 Grm. desselben erhielt ich 0,9626 Grm. Kieselsäure oder 64,63 Proc. und ebenfalls eine geringe Menge Kalkerde, deren Gewicht indessen nicht bestimmt wurde.

Da in neuerer Zeit von Al. Mitscherlich in manchen Feldspäthen Baryterde aufgefunden worden ist[1]), so wurde auch der Feldspath von Lomnitz darauf untersucht. In der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wurde indessen durch verdünnte Schwefelsäure keine Trübung erzeugt. Auch Val. Rose hatte bei seiner Untersuchung keine Baryterde so wie auch keine Strontianerde im Lomnitzer Feldspath auffinden können.

Aus meinen Untersuchungen ergiebt sich wohl unzweideutig, dafs der Feldspath beim Schmelzen keine wesentliche Veränderung in seiner Zusammensetzung erleidet.

1) Pogg. Ann. Bd. III, S. 351.

VII. *Chemisch-analytische Beiträge; von Heinr. Rose.*

Ueber die quantitative Bestimmung des Selens.

Das beste Fällungsmittel des Selens, wenn es als selenichte Säure aufgelöst ist, ist die schweflichte Säure. Bei dieser Fällung ist indessen zu bemerken, dafs in einer Lösung von reiner selenichter Säure durch schweflichte Säure gar kein Selen reducirt wird, auch nicht beim Erhitzen. Erst nach dem Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure beginnt die Reduction durch schweflichte Säure. Wendet man statt Chlorwasserstoffsäure verdünnte Schwefelsäure an, so geschieht die Reduction durch schweflichte Säure sehr langsam und nicht vollständig.

Das Selen kann aus den Lösungen der selenichten Säure auch durch phosphorichte Säure reducirt werden, aber *auch* nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Die Reduction erfolgt indessen weit schwieriger und langsamer als die Reduction der tellurichten Säure durch phosphorichte Säure. Sie kann jedoch ganz vollständig erfolgen, wenn man eben so wie bei dieser verfährt [1]).

Abscheidung des Selens aus Lösungen von Selencyankalium.

Man kann das Selen in seinen Verbindungen, wie dieſs schon Oppenheim gezeigt hat [2]), auf die Weise bestimmen, dafs man dieselben mit Cyankalium schmelzt, die geschmolzene Masse in Wasser auflöst und die Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch das Selen vollständig gefällt wird. Wenn man reine selenichte Säure mit Cyankalium schmelzt, so ist oft ein kleiner Verlust von Selen nicht zu vermeiden, selbst wenn man in einem Kolben mit langem Halse beides zusammenschmelzt, da sich etwas selenichte Säure verflüchtigt, ehe das Cyan-

1) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 307.
2) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 71.

kalium auf dieselbe einwirkt. Es ist daher nothwendig, wenn man das Selen der selenichten Säure oder der Selensäure vermittelst Schmelzen mit Cyankalium erhalten will, dafs man die Säure mit einem kleinen Ueberschufs von kohlensaurem Alkali versetzt, und das Ganze bis zur Trocknifs abdampft. Will man aus neutralen Salzen das Selen abscheiden, so ist diefs nicht nothwendig.

Die abgedampfte Masse wird mit der sieben- bis achtfachen Menge von Cyankalium, so viel es sich thun läfst, gemengt; ein inniges Mengen ist nicht nothwendig. Das Schmelzen kann entweder in einem Kolben mit langem Halse oder auch in einem Porcellantiegel vor sich gehen, aber immer ist es nothwendig, dasselbe in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu bewerkstelligen. Man bedient sich dazu der Apparate, welche bei der Reduction des Tellurs durch Cyankalium beschrieben worden sind[1]). Obgleich das Selen nicht so empfindlich gegen kleine Mengen von atmosphärischer Luft wie das Tellur ist, so haben doch vielfältige Versuche gezeigt, dafs man nur dann genaue Resultate erhält, wenn das Schmelzen im Wasserstoffstrome vor sich geht. Man mufs besonders darauf sehen, dafs während des Erkaltens nicht kleine Mengen von atmosphärischer Luft zu der geschmolzenen Masse dringen. Das Schmelzen geschieht schon bei einer Temperatur, bei welcher weder der Porcellantiegel noch der Glaskolben durch das Cyankalium angegriffen wird.

Die geschmolzene Masse ist von brauner Farbe; sie löst sich vollständig in Wasser zu einer farblosen Lösung auf. Man verdünnt dieselbe mit nicht zu vielem Wasser, und erhitzt sie längere Zeit bis zum Kochen, darauf läfst man sie erkalten, übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure und erhitzt einige Zeit hindurch wieder. Nach 12 oder 24 Stunden hat sich alles Selen vollständig ausgeschieden, worauf man es filtrirt. Das ausgewaschene Selen trocknet man bei 100° und bestimmt sein Gewicht.

1) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 308.

Es ist durchaus nothwendig, dafs man genau so verfährt, wie es so eben angegeben worden ist. Verdünnt man mit vielem Wasser, so scheidet sich das Selen schwerer und weit langsamer ab.

Die Auflösung der geschmolzenen Masse enthält Selencyankalium, aber neben demselben noch etwas Selenkalium. Wird daher die Lösung sogleich mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so entweicht Selenwasserstoffgas und ein über der Oberfläche gehaltenes Papier, das mit einer Bleioxydlösung getränkt worden ist, wird gebräunt; auch wird das Deckglas mit einem rothen Ueberzug von Selen überzogen, das sich aus dem Selenwasserstoffgas abgeschieden hat. Diefs ist nicht der Fall, wenn die wässerige Lösung der geschmolzenen Masse vor der Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird; das Selenkalium in derselben wird dann durch das überschüssige Cyankalium in Selencyankalium verwandelt.

Ob die geschmolzene Masse in allen Fällen schon *Se*lencyankalium oder nur Selenkalium enthält, das sich erst bei der Auflösung in Wasser in Selencyankalium verwandelt, lasse ich dahin gestellt.

Man erhält nach dieser Methode sehr genaue Resultate. In der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit ist gewöhnlich kein Selen, oder es sind nur äufserst geringe Spuren davon zu entdecken, die als selenichte Säure darin enthalten, und durch schweflichte Säure abzuscheiden sind [1]).

Als Hr. Finkener 0,586 Grm. selenichte Säure (welche 0,417 Grm. Selen enthalten) mit Cyankalium in einem bedeckten Porcellantiegel geschmolzen, und die Lösung, welche auch vorher nicht erhitzt worden war, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt hatte, erhielt er nur 0,279 Grm. Selen,

1) Aus einer sehr verdünnten Lösung des Selencyankaliums, aus welcher sich durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure das Selen sehr langsam absetzt, scheidet sich, wenn des Selen abfiltrirt worden ist, noch eine Spur von Selen durch langes Stehen ab. Dasselbe ist merkwürdiger Weise, ehe es sich abgesetzt hat, von blauer Farbe und hat bei durchscheinendem Lichte einen rothen Schimmer.

oder nur 66,9 Proc. von der Menge, die er hätte erhalten müssen.

Als auf ähnliche Weise 1,950 Grm. selensaure Baryterde (welche 0,551 Grm. Selen enthalten) mit ungefähr 12 Grm. Cyankalium auf ähnliche Weise behandelt wurden, erhielt Hr. Finkener, da sich hierbei keine selenichte Säure verflüchtigen konnte, eine gröfsere Menge von Selen, und zwar 0,510 Grm., also 92,56 Proc. Als die geschmolzene Masse in Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst wurde, konnte eine schwache Entwicklung von Selenwasserstoffgas bemerkt werden.

Es wurden darauf 0,520 Grm. selenichte Säure (in welchen 0,370 Grm. Selen enthalten sind) mit der zehnfachen Menge von Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse durch Umschütteln gemengt, das Gemenge mit einer Schicht von Cyankalium bedeckt und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geschmelzt. Vor dem Schmelzen trat einige Male eine kleine Verpuffung ein, wodurch etwas Selen aus dem Kolben entwich, dessen Hals dadurch auch mit Selen überzogen wurde. Die Lösung der geschmolzenen Masse wurde gekocht, dann mit Wasser stark verdünnt, und durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es wurden nur 0,334 Grm. Selen oder 90,27 Proc. von dem Selen erhalten, das in der angewandten selenichten Säure enthalten war. Aus der vom Selen getrennten Flüssigkeit konnten durch schweflichte Säure noch 0,005 Grm. oder 1,35 Proc. Selen abgeschieden werden.

Als endlich aber 0,354 Grm. selenichter Säure (die 0,252 Grm. Selen enthalten) mit einer Lösung von kohlensaurem Natron übersättigt bis zur Trocknifs abgedampft, unter den beschriebenen Vorsichtsmafsregeln mit Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geschmolzen wurden, erhielt Hr. Finkener 0,2525 Grm. Selen, also die richtige Menge oder vielmehr 100,2 Proc. von der Menge des Selens, die in der angewandten Säure enthalten war. In der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit konnte noch eine Spur von

Selen (0,002 Grm.) durch schweflichte Säure gefällt werden. — Es wird ferner weiter unten durch eine Reihe von Versuchen gezeigt werden, dafs durch das beschriebene Verfahren immer die richtige Menge des Selens erhalten wird.

Nicht blofs durch's Schmelzen mit Cyankalium wird das Selen in Selencyankalium verwandelt, sondern auch schon durch's Erhitzen mit einer Lösung von Cyankalium. Ist dasselbe im fein zertheilten Zustand, so wird es ziemlich leicht aufgelöst. Die Lösung enthält Selencyankalium; durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird das Selen vollständig gefällt. Diese Eigenschaft des Selens sich durch's Erhitzen in einer Lösung von Cyankalium aufzulösen, kann bei manchen Trennungen des Selens von anderen Substanzen mit Vortheil benutzt werden.

Die Säuren des Selens hingegen verwandeln sich nicht in Selencyankalium, wenn ihre Lösungen mit einer Lösung von Cyankalium sehr lange erhitzt und gekocht werden. Wird die Lösung dann mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so erfolgt nicht die geringste Abscheidung von Selen, und die selenichte Säure kann durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelselen abgeschieden werden.

Reduction der oxydirten Selenverbindungen durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Wenn man die Säuren des Selens oder ihre Verbindungen mit Basen, mit kohlensaurem Alkali gemengt, in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt, so werden sie fast vollständig in Selenkalium und in Selennatrium verwandelt, aus deren Lösungen in Wasser das Selen vollständig gefällt werden kann, wenn durch dieselben ein langsamer Strom von atmosphärischer Luft geleitet wird.

Man mengt die Verbindung in einem Porcellantiegel mit der fünf- oder sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali. Am zweckmäfsigsten wählt man dazu ein Gemenge von gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron, und mengt dieses mit einem glei-

chen Gewichte von Chlorkalium oder von Chlornatrium. Dieser Zusatz ist nothwendig, weil dadurch das Gemenge leichter schmilzt, und der Tiegel weniger angegriffen wird. Man bedeckt das Ganze noch mit einer Schicht des alkalischen Chlormetalls und schmelzt es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Das Schmelzen geschieht bei einer nicht zu niedrigen Temperatur; man läfst es eine Viertelstunde dauern, und sieht sorgfältig darauf, dafs die Erkaltung in einem raschen Strome von Wasserstoffgas geschieht. Die geschmolzene röthlichbraune Masse wird in Wasser aufgelöst. Die mit nicht zu wenigem Wasser verdünnte Lösung ist anfangs schwach gefärbt. Man leitet durch dieselbe einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft, wodurch die Farbe der Flüssigkeit dunkelbraun wird und endlich alles Selen sich vollständig ausscheidet, das nach 18 bis 20 Stunden filtrirt werden kann. Nach dem Auswaschen wird es bei 100° getrocknet.

Durch das Schmelzen der Masse im Porcellantiegel ist die Glasur desselben gewöhnlich stark angegriffen worden, und es haben sich Stücke derselben abgelöst. Man mufs deshalb den Porcellantiegel vor dem Versuche und nach demselben wägen. Den Gewichtsunterschied, der in abgelösten Porcellanstücken besteht, zieht man von dem Gewichte des erhaltenen Selens ab. Man kann auch das Selen in Salpetersäure auflösen und die ungelösten Porcellanstücke ihrem Gewichte nach bestimmen. Das Gewicht derselben stimmt immer mit dem Verluste des Porcellantiegels überein, wie dieſs auch bei dem Schmelzen der Tellurverbindungen mit kohlensauren Alkalien der Fall ist.

Da diese Versuche nicht in einem Glaskolben mit langem Halse angestellt werden können, so erhält man nicht ein so genaues Resultat wie durchs Schmelzen mit Cyankalium.

Hr. Finkener erhielt durchs Schmelzen von 0,4637 Grm. selenichter Säure (welche 0,3303 Grm. Selen enthalten) mit kohlensaurem Natron-Kali, nachdem die Säure durch kohlensaures Natron gesättigt worden war, in einer Atmosphäre

von Wasserstoffgas 0,3615 Grm. Selen. Nach der Auflösung desselben in Salpetersäure blieben 0,0415 Grm. Porcellanstückchen ungelöst. Es waren also nur 96,88 Proc. von dem Selen erhalten, das in der angewandten selenichten Säure enthalten war. In der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit konnte durch schweflichte Säure die Gegenwart von Selen nachgewiesen werden, welches aber seiner Menge nach nicht bestimmt wurde.

Bestimmung der selenichten Säure als Schwefelselen.

Die selenichte Säure kann aus ihren Lösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als gelbes Schwefelselen gefällt werden, welches nach dem Trocknen einen starken Stich ins Röthliche erhält. Der Niederschlag mufs aber als eine Mengung von einem Atom Selen und von zwei Atomen Schwefel und nicht als ein Sulfid angesehen werden, denn er ist in Ammoniak wie das Pulver des Schwefels und das des Selens, jedes für sich, unlöslich. Man kann aber *aus* dem Gewichte des bei 100° C. oder etwas unter 100° C. getrockneten Niederschlags die Menge des Selens und der selenichten Säure in der Lösung genau berechnen.

Die Unlöslichkeit des Schwefelselens in Ammoniak veranlafste einige Versuche, die selenichte Säure von der arsenichten Säure auf die Weise zu trennen, dafs man durch die Lösung beider Schwefelwasserstoffgas leitete, und die ausgewaschenen Schwefelmetalle bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirtem Ammoniak digerirte. Als eine Lösung von 0,591 Grm. Selen in Salpetersäure mit einer wäfsrigen Lösung von 0,660 Grm. arsenichter Säure vermischt, und durch die vereinigte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet worden war, erhielt Hr. Finkener 1,878 Grm. einer Mengung von Schwefelselen (SeS^2) und von Schwefelarsenik (AsS^3). Der Berechnung nach hätten 1,890 Grm. der Mengung erhalten werden müssen, nämlich 0,820 Grm. Schwefelarsenik und 1,070 Grm. Schwefelselen, was mit der erhaltenen Menge nahe übereinstimmt.

1,844 Grm. des Gemenges wurden in einer verschlosse-

nen Flasche mit concentrirtem Ammoniak behandelt. Der Versuch mifslang, doch war das erhaltene Resultat nicht uninteressant. Da bei der Lösung des Schwefelarseniks in Ammoniak sich Schwefelammonium bildet, so löste dieses den Schwefel des Schwefelselens auf, fast die ganze Menge des Selens blieb als ein schwärzliches Pulver zurück und nur sehr wenig davon wurde von dem gebildeten höheren Schwefelammonium aufgenommen. Das schwärzliche Pulver des Selens in Salpetersäure gelöst, gab vermittelst schwefllichter Säure 0,545 Grm. Selen oder 93,91 Proc. von der angewandten Menge, es hatten sich daher nur 6,09 Proc. von demselben im Schwefelammonium aufgelöst.

Ebenso mifslangen die Versuche, auf eine ähnliche Weise selenichte und tellurichte Säure von einander zu scheiden. Sie mifslangen, weil das Schwefeltellur in Ammoniak zwar nicht wie das Schwefelselen unlöslich, aber doch fast unlöslich ist. Es wurden 0,682 Grm. Selen und 0,627 Grm. Tellur in Salpetersäure gelöst, und durch die stark verdünnte Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet. Das Schwefeltellur wurde dadurch früher als das Schwefelselen gefällt. Die Mengung beider Schwefelverbindungen von schwarzer Farbe wog nach dem Trocknen 2,163 Grm.; was der berechneten Menge 2,175 Grm. (1,2345 Grm. Schwefelselen, SeS^2, und 0,9405 Grm. Schwefeltellur, TeS^2) nahe kommt. Die Schwefelverbindungen wurden durch das Ammoniak anfangs fast gar nicht benetzt; und es wurde nur sehr wenig Schwefeltellur aufgelöst.

Wenn man nicht überzeugt seyn kann, dafs das erhaltene Schwefelselen rein sey, und wenn man eine Einmengung von Schwefel darin vermuthet, so mufs die Menge des Selens in ihm durch einen Versuch gefunden werden. Man oxydirt es noch im feuchten Zustande mit dem Filtrum mit Königswasser oder besser mit Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali. Auch durch rauchende Salpetersäure kann bei gehöriger Behandlung eine vollständige Lösung des Schwefelselens erfolgen. Leicht und schnell indessen kann das Schwefelselen oxydirt wer-

den, wenn man es auf dieselbe Weise mit Chlorgas behandelt, wie Schwefeltellur, wenn man in diesem die Menge des Tellurs finden will [1]). Es wird durch das Chlorgas das Selen früher oxydirt als der Schwefel, aber es ist zweckmäfsig das Schwefelselen vollständig zu oxydiren, weil der zuerst ausgeschiedene Schwefel, wenn er auch von ganz gelber Farbe ist, dennoch etwas Selen enthalten kann. Die Lösung enthält Selensäure. Sie wird daher so lange erhitzt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht; dann fügt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, und erhitzt von Neuem. Riecht sie dann nicht mehr nach Chlor, so wird die selenichte Säure durch schweflichte Säure zu Selen reducirt.

Bestimmung der selenichten Säure durch Abdampfen.

Will man die selenichte Säure in ihrer Lösung in Wasser, in Chlorwasserstoffsäure, in Salpetersäure oder in Königswasser ihrer Menge nach bestimmen, so kann man dieselbe im Wasserbade bis zum Trocknifs abdampfen. Man darf die Säure aber nur einer Temperatur von 100° und keiner höheren aussetzen, weil sie sonst sich zu verflüchtigen anfangen würde Enthält die Lösung Salpetersäure, so ist diese bei 100° noch nicht gänzlich verflüchtigt; man mufs dann etwas Wasser hinzufügen, und wieder bei 100° abdampfen, wodurch die Salpetersäure verflüchtigt wird.

Durch Auflösen von 1,791 Grm. Selen (dem 2,514 Grm. selenichter Säure entsprechen) in Salpetersäure wurden durch einmaliges Abdampfen bei 100° 2,567 Grm. selenichter Säure erhalten. Es sind diefs 2 Proc. mehr als dem angewandten Selen entspricht.

Ist selenichte Säure in Wasser gelöst und enthält die Lösung zugleich noch Salpetersäure, so kann sie als Selensäure auf die Weise, wie man Phosphorsäure, Arseniksäure und andere Säuren zu bestimmen pflegt, nicht gefunden werden. Wenn man nämlich die Lösung mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd abdampft, und die trockne Masse bis zur Zerstörung des salpetersauren Blei-

1) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 321.

oxyds glüht, verwandelt sich zwar der gröfste Theil der selenichten Säure in Selensäure, aber es entweicht, auch wenn man die Temperatur, welche zur Zerstörung des salpetersauren Bleioxyds nothwendig ist, nicht überschreitet, selenichte Säure, welche zum Theil an den concaven Platindeckel sich sublimirt, mit welchem man den Porcellantiegel bedeckt hat, in welchem das Erhitzen geschieht.

Als 0,9745 Grm. Selen in Salpetersäure gelöst und mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd abgedampft und erhitzt wurden, wurden nur 1,194 Grm. Selensäure erhalten statt 1,5666 Grm., also nur 76,22 Proc. von der, die hätte erhalten werden müssen.

Bei Wiederholung des Versuchs wurde kein grofser Ueberschufs von Salpetersäure und etwas mehr Bleioxyd angewandt, als zur Sättigung der Säuren hinreichte. Aus 0,6935 Grm. Selen, welche 1,115 Grm. Selensäure entsprechen, wurden nur 1,006 Grm. von derselben, also 90,22 Proc. erhalten.

Bestimmung der Selensäure.

Allgemein pflegt man die Selensäure aus neutralen oder aus sauren Lösungen als selensaure Baryterde zu fällen, und aus dem Gewichte derselben das der Selensäure zu berechnen. Man nimmt an, dafs die selensaure Baryterde in Wasser und in verdünnten Säuren fast eben so unlöslich sey, als die schwefelsaure Baryterde.

Diese Methode der Bestimmung der Selensäure ist aber ganz zu verwerfen, und zwar vorzüglich aus zwei Ursachen. Die selensaure Baryterde hat in einem weit gröfseren Grade als diefs bei der schwefelsauren Baryterde der Fall ist, die Neigung sich mit anderen Salzen und zwar nicht nur mit etwas schwerlöslichen, sondern auch mit leicht löslichen so innig zu verbinden, dafs diese nicht durch Behandlung mit heifsem Wasser zu trennen sind. Wenn man so lange ausgewaschen hat, dafs im Waschwasser keine Spuren von Baryterde vermittelst verdünnter Schwefelsäure zu entdecken sind, so können in der ausge-

waschenen selensauren Baryterde nicht unbedeutende Mengen von Chlorbaryum, von salpetersaurer Baryterde, von chlorsaurer Baryterde und von anderen Baryterdesalzen enthalten seyn.

Dann ist ferner die selensaure Baryterde durchaus nicht so unauflöslich wie die schwefelsaure Baryterde, namentlich nicht in verdünnten Säuren.

Hat man durch ein Baryterdesalz aus einer Lösung die Selensäure gefällt und fügt man darauf Alkohol hinzu, ungefähr ein Sechstel vom Volumen der Flüssigkeit oder so viel, dafs durch denselben die vorhandenen Baryterdesalze, wie salpetersaure Baryterde, Chlorbaryum u. s. w. nicht gefällt werden können, so erhält man wiederum einen nicht unbedeutenden Niederschlag von selensaurer Baryterde, aber wiederum gemengt mit den Salzen von allen Säuren, welche in der Auflösung enthalten sind.

Aber dennoch ist die Selensäure nicht vollständig gefällt worden. Wird nämlich aus der Flüssigkeit, welche von diesem Niederschlage abfiltrirt worden ist, die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure entfernt, verjagt man von der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Lösung den Alkohol durch gelindes Erhitzen, so können in derselben nicht unbedeutende Mengen von Selensäure nachgewiesen werden, wenn man dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure in selenichte Säure verwandelt, und aus dieser durch schweflichte Säure das Selen abscheidet.

Es ist nun leicht möglich, dafs man bei der Fällung der Selensäure durch ein Baryterdesalz ohne Anwendung von Alkohol ein scheinbar richtiges Resultat erhält. Denn die selensaure Baryterde kann verbunden mit so viel von anderen Salzen gefällt werden, dafs deren Menge gerade so viel beträgt, als von der selensauren Baryterde wegen ihrer Löslichkeit der Fällung entgeht. Nur auf diese Weise läfst es sich erklären, wie in neuerer Zeit Chemiker bei ihren Untersuchungen durch die Fällung der Selensäure als selensaure Baryterde richtige und zufriedenstellende Resultate erhalten haben können.

Eine Reihe von Versuchen kann diese Angaben bestätigen.

Hr. Finkener verwandelte 0,482 Grm. gepulvertes Selen (welche 1,7084 Grm. selensaurer Baryterde entsprechen) durch Uebergiefsen mit einer Lösung von Kalihydrat und Hineinleiten von Chlorgas vollständig in selensaures Kali. Die sehr verdünnte Lösung, durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, wurde mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 1,717 Grm. selensaure Baryterde erhalten, die aber nach dem Glühen und der Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure nur 1,683 Grm. wogen. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällte Alkohol noch 0,189 Grm. selensaure Baryterde, deren Gewicht sich aber nach dem Glühen durch die Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis auf 0,161 Grm. verminderte. Es waren also von der Menge der selensauren Baryterde, welche sich hätte bilden sollen, durch die erste Fällung 100,50 Proc. erhalten, die sich durch Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis auf 98,15 Proc. verringerten. Durch die Fällung vermittelst Alkohols wurden noch 11,06 Proc. gewonnen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure bis auf 9,38 Grm. verminderten. Im Ganzen wurden also 111,56 Proc. selensaurer Baryterde im ungereinigten und 107,53 Proc im gereinigten Zustand erhalten.

Bei einem anderen Versuche wurden 1,0435 Grm. Selen in Stücken mit etwas Wasser übergossen, so dafs es fast davon bedeckt wurde, und sodann Chlorgas hindurchgeleitet. Die Lösung des Selens geht auf diese Weise, wenn dasselbe nicht vom Wasser bedeckt ist, schneller vor sich, als in einer Lösung von Kalihydrat. Das fortgehende Chlor wurde durch Wasser geleitet. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden sehr verdünnt, mit Chlorgas nochmals übersättigt, und darauf durch Chlorbaryum mit einem Zusatz von Alkohol gefällt. Die selensaure Baryterde wog nach dem Auswaschen und schwachem Glühen 3,842 Grm. (die angewandte Menge des Selens entspricht 3,6985 Grm. selensaurer Baryterde). Nach dem Glü-

hen wurde sie mit reinem Wasser ausgewaschen, um zu sehen, ob Chlorbaryum ausgezogen werden könne, und in der That enthielt das Waschwasser Chlor. Das Gewicht der geglühten und ausgewaschenen selensauren Baryterde betrug nun 3,718 Grm., welche Menge zufälliger Weise der Menge nahe kommt, die der Berechnung nach aus dem angewandten Selen hätte erhalten werden sollen.

Die erhaltene selensaure Baryterde wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt, wodurch sie zersetzt wird, und sich dadurch wesentlich von der schwefelsauren Baryterde unterscheidet. Als die erhaltene kohlensaure Baryterde nach dem Auswaschen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, blieben nur 0,008 Grm. ungelöst zurück. Aus der verdünnten Lösung des selensauren Kalis wurde nach Uebersättigung mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure die Selensäure wiederum als selensaure Baryterde nur partiell gefällt, und 2,490 Grm. erhalten, also nur 67,32 Proc. von der Menge, welche dem angewandten Selen entspricht. Dieselbe wurde zerrieben, und 2,430 Grm. davon, welche wiederum mit kohlensaurem Kali auf die oben angeführte Weise behandelt wurden, gaben nur 2,286 Grm. selensaure Baryterde; aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch Alkohol noch 0,048 Grm. selensaure Baryterde gefällt.

Um zu sehen, ob vielleicht die Verluste in den Mengen der erhaltenen selensauren Baryterde davon herrühren, dafs die Selensäure in der Auflösung zum Theil in selenichte Säure verwandelt war, wurde Selen auf die oben angeführte Weise durch Chlorgas in Wasser aufgelöst. Aus der verdünnten Lösung wurde die Selensäure durch salpetersaure Baryterde gefällt, und darauf die Flüssigkeit nochmals mit Chlorgas gesättigt. Erst nach 24 Stunden wurde die selensaure Baryterde filtrirt, und mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen. Als aus der filtrirten Flüssigkeit die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und mit schweflichter Säure versetzt wurde, blieb

sie nach mehreren Tagen noch vollkommen klar, obgleich sie während dieser Zeit öfters erwärmt, und obgleich bisweilen schweflichte Säure hinzugefügt wurde. Erst als sie, um die Salpetersäure ganz zu entfernen und um die Selensäure zu zersetzen, durch Abdampfen unter öfterem Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure stark concentrirt wurde, konnte durch Zusetzen von schweflichter Säure Selen abgeschieden werden. Es waren 0,851 Grm. Selen zum Versuch angewandt worden: es wurden auf diese Weise noch 0,046 Grm. oder 5,4 Proc. erhalten, welche als Selensäure nicht durch das Baryterdesalz gefällt worden waren.

Es wurde dieser Versuch modificirt von Hrn. Oesten wiederholt. Nachdem aus der verdünnten Lösung die durch Chlorgas erzeugte Selensäure durch salpetersaure Baryterde gefällt und ausgewaschen worden war, wurde zu der filtrirten Flüssigkeit $\frac{1}{6}$ vom Volum Alkohol hinzugefügt, wodurch wiederum ein Niederschlag entstand, der mit verdünntem Alkohol ausgewaschen wurde. In der getrennten Flüssigkeit war aber noch viel Selen enthalten, das aber nur auf die oben angegebene Weise abgeschieden werden konnte.

Es waren aus 0,912 Grm. Selen (welchen 3,226 Grm. selensaure Baryterde entsprechen) zuerst 3,148 Grm. und darauf durch Alkohol 0,164 Grm., zusammen 3,302 Grm. selensaure Baryterde erhalten, also 97,58 und 5,08, zusammen 102,66 Proc. von der berechneten Menge. Beide erhaltene Mengen waren diesmal nicht schwach geglüht, sondern bei 100° getrocknet worden. Sie wurden darauf schwach geglüht, wodurch sie sich bis auf 3,074 Grm. und 0,144 Grm. verminderten, also bis auf 95,29 und 4,46 oder zusammen bis auf 99,75 Proc. verminderten. Nach dem Glühen wurden sie dann vereinigt mit verdünnter Essigsäure behandelt; nach dem Auswaschen und schwachen Glühen wogen sie nur 2,758 Grm. und entsprachen nur 85,49 Proc. von der Menge, welche hätte erhalten werden sollen.

Alle diese Versuche waren mit einer Selensäure ange-

stellt worden, welche man durch Oxydation von Selen vermittelst Chlorgas erhalten hatte. Um indessen auch eine auf andere Weise dargestellte Selensäure zu prüfen, wurde Selen durch Auflösung in Salpetersäure in selenichte Säure verwandelt, diese durch kohlensaures Kali übersättigt, und darauf mit salpetersaurem Kali so lange geschmolzen bis die Masse ruhig floſs. Die Auflösung derselben wurde nach Uebersättigung mit Salpetersäure und Erwärmen durch salpetersaure Baryterde gefällt. Aus 1,377 Grm. Selen, dem 4,8805 Grm. selensaure Baryterde entsprechen, erhielt Hr. Finkener auf diese Weise zuerst nur 2,384 Grm. selensaure Baryterde. In einer sehr kleinen Menge der abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch verdünnte Schwefelsäure eine Trübung. Die erhaltene selensaure Baryterde war nur kurze Zeit schwach geglüht worden; durch längeres und stärkeres Glühen verminderte sich nach und nach diese Menge bis auf 2,337 Grm. Um sicher zu seyn, daſs in der filtrirten Flüssigkeit das darin enthaltene Selen noch als *Se*lensäure und nicht als selenichte Säure enthalten war, wurde durch dieselbe Schwefelwasserstoff geleitet, wodurch indessen nicht die mindeste Trübung entstand. Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch gelindes Erwärmen wurde der gröſste Theil der freien Salpetersäure durch kohlensaures Kali abgestumpft, und eine neue Menge von salpetersaurer Baryterde hinzugefügt. Die Flüssigkeit blieb auch jetzt anfangs noch klar; nach 10 Minuten indessen fing sie an sich zu trüben, und durch sehr langes Stehen entstand noch ein sehr bedeutender Niederschlag von 2,426 Grm. Im Ganzen wurden also 98,57 Proc. oder vielmehr nur 97,59 Proc. von der Menge der selensauren Baryterde gewonnen, die hätte erhalten werden sollen. Die filtrirte Flüssigkeit blieb jetzt nach einem neuen Zusatze von salpetersaurer Baryterde auch nach längerem Stehen klar. Nach Entfernung der Baryterde durch Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Abdampfen concentrirt, worauf durch schweflichte Säure aus ihr noch 0,049 Grm. Selen erhalten wurden.

Man ersieht aus diesem Versuche, dafs in einer Flüssigkeit, welche freie Salpetersäure enthält, so viel selensaure Baryterde aufgelöst bleibt, dafs dieselbe durch Schwefelsäure sogleich getrübt wird.

Wenn man die Lösungen, aus welchen die Selensäure durch ein Barytsalz gefällt worden ist, nicht sehr lange stehen läfst, und wenn die gröfste Menge der freien Säure der Flüssigkeit nicht durch ein Alkali ganz abgestumpft ist, so erhält man oft noch weit weniger selensaure Baryterde. Bei einem anderen Versuche erhielt Hr. Finkener nur 85,32 Proc. von der berechneten Menge an selensaurer Baryterde, obgleich hierbei die nach der Fällung aufgelöst gebliebene durch Alkohol niedergeschlagen wurde. Dabei wird, wie schon bemerkt wurde, die selensaure Baryterde nie rein, sondern mit bedeutenden Mengen von anderen Salzen gemengt erhalten. Als bei diesem Versuche aus 0,391 Grm. der erhaltenen selensauren Baryterde durch Cyankalium mit aller Vorsicht das Selen geschieden wurde, wurden nur 0,103 Grm. (statt 0,1103 Grm.) erhalten.

Es ergiebt sich aus allen diesen Versuchen, dafs die Selensäure nicht auf die Weise quantitativ bestimmt werden kann, dafs man sie als selensaure Baryterde fällt. Man ist genöthigt sie durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in selenichte Säure zu verwandeln, und aus dieser das Selen vermittelst schweflichter Säure zu fällen.

In schwer- und in unlöslichen Verbindungen, wie in der selensauren Baryterde geht indessen, wie weiter unten gezeigt wird, die Verwandlung der Selensäure in selenichte Säure vermittelst Chlorwasserstoffsäure sehr schwer vor sich.

(Schlufs folgt.)

VIII. *Ueber die durch Verletzung eines Krystalles entstehenden Krystallflächen; von Frankenheim.*

Die Berichte der Wiener Akademie XXXIX, 620 und XL, 539 und 589 enthalten Beobachtungen des Hrn. K. v. Hauer über Krystalle, die sich in einer Auflösung vergrößerten, nachdem ihre Gestalt durch die Feile oder Säge verändert war. Indem er Flächen anschnitt, zu deren Aufnahme der Krystall ohne dieſs geneigt war, konnte er diesen eine Regelmäſsigkeit geben, die man sonst nur an Modellen findet. Er suchte jedoch nicht bloſs diese Kabinets-Stücke zu erlangen, sondern durch Anfeilen auch solche Flächen hervorzubringen, welche ohne dieses Hilfsmittel nicht entstanden wären. Seine Erwartung wurde jedoch nicht befriedigt. Bei Krystallen, die in eine ihnen gleichartige gesättigte Auflösung gebracht wurden, fand die Verwandlung der künstlichen in eine Krystall-Fläche entweder gar nicht statt oder nur ausnahmsweise in sehr untergeordneter Art, indem zuweilen kleine Flächen entstanden, die den am häufigsten »von selbst vorkommenden Combinationen angehören«. Mit andern Worten: das Anschleifen brachte keine Fläche hervor, die nicht auch ohnedieſs entstanden seyn konnte.

Nur dann gelang der Versuch, wenn der Krystall in die Lösung eines isomorphen Salzes kam; und auch dieses eigentlich nur in dem einzelnen Falle, wenn ein angefeilter *Alaun-Krystall*, in der Regel ein *Chrom-Alaun*, in die gesättigte Lösung eines *Eisenoxyd-Alauns* gebracht wurde; und auch dann bloſs bei den *Würfel-* und *Granat-Dodekaëder*-Flächen, 1 0 0 und 1 1 0. Aehnliche Angaben, wie diese, über den Einfluſs des Anfeilens auf die Ausbildung der Krystalle, sind mehrmals gemacht worden, obgleich im Verhältniſs zu der Anzahl der Beobachtungen in diesem Gebiete nur für sehr wenige Körper. Und auch von diesen rührt ein Theil offenbar von der Verwechslung einer

wirklichen Krystallfläche mit einer dem Auge glatt erscheinenden Fläche her, die sich bei einiger Vergrößerung als ein Aggregat kleiner gegen einander geneigter Facetten erwiesen hätte. Hr. v. Hauer spricht selbst von angefeilten Flächen, die durch Fortwachsen nicht blofs dann glatt wurden, wenn sie einer 100 oder 110 Fläche parallel waren, sondern auch, wenn sie ihrer Lage nach gar keine Krystallflächen werden konnten.

Nur in zwei oder drei Beispielen traten Krystallflächen auf, die man sonst nicht wahrnahm. Aber auch hier kann man die Frage aufwerfen, ob die neuen Flächen eine Wirkung des Anfeilens sind, oder ob dieses nur Nebenumstände hervorrief oder begünstigte, welche auch ohne Verletzung des Krystalls die neuen Flächen hervorbringen mufsten.

In meiner fast gleichzeitig mit v. Hauer's Arbeit in *diesen Annalen* Bd. CXI erschienenen Abhandlung habe ich nach dem Resultate vieler über das Fortwachsen verletzter Krystalle angestellter Beobachtungen mich gegen den unmittelbaren Einfluſs des Anfeilens erklären müssen. Da Hr. v. Hauer die entgegengesetzte Ansicht verficht, so habe ich seine Versuche und zwar ganz nach der von ihm befolgten Methode wiederholt, nur dafs ich keine Rücksicht auf die Eleganz und Symmetrie der Formen zu nehmen hatte. Hr. Stud. Jacobsen hat mich dabei freundlichst unterstützt.

Wie zu erwarten war, konnte ich Hauer's Beobachtungen in allen wesentlichen Punkten nur bestätigen. Ein octaëdrischer Chrom-Alaun, der sich in der gesättigten Lösung des reinen Salzes wieder zu einem Octaëder ergänzt, wie er auch angeschnitten seyn mag, verhält sich ganz anders, wenn er in eine Eisen-Alaunlösung gebracht wird, nachdem seine Würfel- oder Granat-Dodekaëder-Flächen angefeilt oder angeschnitten waren. Alsdann verwandelt sich die künstliche Fläche, die weder eben noch genau in der richtigen Lage zu seyn braucht, in eine wahre Krystallfläche, die aber, wenn der Krystall fortwachsen kann, zuletzt verschwindet, die 110 Fläche sehr bald, die 100 Fläche später,

so dafs auch hier die den Kern von Chrom-Alaun umgebende Schale von Eisen-Alaun zuletzt nur von Octaëdern begränzt wird.

Dafs aber das Abfeilen nicht die Ursache dieser Bildung seyn kann, geht schon aus den Versuchen von v. Hauer selbst hervor. Er fand nämlich die neuen 100 und 110 Flächen keinesweges blofs an den angefeilten Kanten und Ecken des Octaëders, sondern, wenn auch in geringerer Ausdehnung an den übrigen. Es müfste sich also die Kraft, die an einer Ecke des Krystalls hervorgebracht war, auch nach den übrigen hin fortgepflanzt haben. In den zahlreichen Versuchen, die ich an mikroskopischen Krystallen angestellt habe, ging die Wirkung, welcher Art sie seyn mochte, niemals über die unmittelbar berührte Stelle hinaus und pflanzte sie sich fort, so geschah dieses, dem Charakter aller Cohäsions-Erscheinungen, zu denen auch die Krystallisation gehört, gemäfs nur dadurch, dafs die Veränderung sichtbar von Theilchen zu Theilchen fortschritt.

Es war auch keinesweges nothwendig eine Würfelfläche anzufeilen, wenn man diese als Krystallfläche hervorbringen wollte; man konnte auch 110 anfeilen; es bedurfte sogar dieses nicht einmal, es reichte hin eine Fläche beliebig anzuschneiden, um wenn auch nicht so ausgedehnte, jedoch deutliche 100 und 110 Flächen zu erlangen.

Nur in einem untergeordneten, auch bei Hrn. v. Hauer's Standpunkte nicht wesentlichen Falle fand ich seine Angaben nicht bestätigt. Er sagt nämlich a. a. O. XL, 591, dafs, wenn an einem Octaëder zwei parallele Würfelflächen angeschnitten werden, die übrigen sechs Würfelflächen in der Eisen-Alaunlösung hervortreten, dagegen wenn vier in *einer* Zone liegende Würfelflächen tief angeschnitten werden, die zwei fehlenden nicht entstehen. Ich fand, dafs wenn einige der Würfelflächen zuweilen fehlten, dieses nach keinem festen Gesetze geschah. Auch sagt Hr. v. Hauer an einem andern Orte, dafs, jemehr Würfelflächen

künstlich gebildet waren, desto vollständiger auch die noch fehlenden auftreten. Vielleicht waren sie in jenen Versuchen sehr klein oder schon wieder zerstört.

Man kann also v. Hauer's Beobachtungen so zusammenfassen: Wenn ein Chrom-Alaun-Octaëder irgendwo angefeilt und dann in eine gesättigte Lösung von Eisen-Alaun gebracht wird, so bilden sich an allen oder fast allen Kanten und Ecken 1 0 0 und 1 1 0 Flächen aus, nur diejenigen am gröfsten, bei denen eine ihnen nahestehende künstliche Fläche am ausgedehntesten war.

Hr. v. Hauer hat aber *eine* Frage nicht beantwortet, allerdings eine für die Erklärung unentbehrliche: wie sich nämlich ein unverletzter Alaunkrystall verhalte?

Ich habe diese Beobachtung gemacht, obgleich ich nicht den geringsten Zweifel an ihrem Erfolge haben konnte. Und in der That treten auch in diesem Falle die Würfel, und kleiner und seltener auch die Granat-Dodekaëder-Flächen hervor, zwar nicht so ausgedehnt, als an den angeschnittenen Stellen, aber doch mit vollkommner Deutlichkeit.

Die neuen Flächen sind also nicht die Folge eines Anfeilens oder Anschneidens; sie entstehen ohne Zweifel durch die Veränderung, welche die Flüssigkeit in der Nähe des heterogenen Krystalls erleidet. Von diesem wird nämlich, trotzdem dafs der Eisen-Alaun sich leichter im Wasser löst als der Chrom-Alaun, etwas aufgelöst, und nicht nur nimmt die Eisen-Alaunschicht davon eine gewisse Färbung an; man findet auch kleine Chrom Alaun Octaëder in dem Uhrglase in dem die Krystallisation vorgenommen wurde. Späterhin, wenn das Chromsalz so eingehüllt ist, dafs sich fast nichts mehr davon löst, nimmt die Krystallisation wieder ihren gewöhnlichen Verlauf und das Eisensalz begränzt sich wieder mit den Octaëder-Flächen. Es ist jedoch möglich, dafs durch das Anfeilen die Oberfläche rauher, lockerer, daher löslicher wird und jene Veränderung der Flüssigkeit, von welcher hier wie in allen anderen mir bekannten Fäl-

len die Abänderung der Nebenformen herrührt, dadurch erleichtert wird.

Dafs die neuen Flächen an den angefeilten Stellen eine gröfsere Ausdehnung als an den übrigen erlangen, rührt von der Art her, in der überhaupt neue Flächen entstehen. Diese gehen, wenn der neue Stoff sich regelmäfsig anlegen kann, immer von den Kanten oder Ecken aus und verbreiten sich allmählich über die vorhandenen älteren Flächen hin. Je gröfser die Anzahl der Ausgangspunkte ist, desto rascher wächst die neue Fläche. Aber eine angefeilte Fläche ist nichts als ein Aggregat kleiner gegeneinander geneigter Flächen mit unzähligen einspringenden Winkeln und Kanten. An diese legt sich der krystallisirende Stoff in gröfster Menge an und nimmt natürlich diejenigen Nebenformen an, die der Beschaffenheit der Flüssigkeit angemessen sind, also bei dem Chrom-Alaun in der Eisen-Alaun-Lösung die Flächen des 1 0 0 und 1 1 0. Je mehr also die angefeilte Fläche mit der Krystallfläche parallel war, *desto* schneller werden die unzähligen kleinen Würfelflächen sich zu einer regelmäfsigen Fläche vereinigen.

Durch Anfeilen, wird daher weder hier noch in andern Fällen eine Krystallfläche erzeugt, wenn nicht Ursachen vorhanden sind, welche sie auch ganz ohne Anfeilen hervorbringen würden. Die Wirkung kann dadurch blofs ausgedehnter und deutlicher werden.

IX. *Ueber die von Pasteur beobachtete Anomalie am ameisensauren Strontian; von Emil Jacobsen in Breslau.*

Bekanntlich krystallisirt ameisensaurer Strontian in hemiëdrischen, sich nicht deckenden Formen, unterscheidet sich aber von den meisten ähnlichen Krystallen dadurch, dafs seine wässerige Lösung keinen Einfluſs auf die Lage der Polarisations-Axe des durchgehenden Lichtes übt. Nach *Compt. rend.* 1850, *T.* 31, *p.* 482 soll sich dieses Salz auch noch in *der* wichtigen Eigenschaft unterscheiden, dafs rechts (oder links) hemiëdrische Krystalle, für sich aufgelöst und abgedampft, nicht, wie die weinsauren und andere hemiëdrische Salze, wiederum in derselben hemiëdrischen Art, sondern *in beiden zugleich* krystallisiren. Um diese Anomalie zu erklären, beruft sich Pasteur auf einen Unterschied zwischen einer Hemiëdrie, welche die Folge einer eigenthümlichen Anordnung der *chemischen* Atome eines Molecüls sey, und einer, bloſs von der physikalischen Anordnung der Molecüle herrührenden Hemiëdrie. Die letzte beschränke sich also auf die Krystalle, höre mithin auf, sobald diese in Lösung gebracht werden, bewirke daher in letzter keine Veränderung der Polarisations-Axe. Pasteur findet nun natürlich in der oben angeführten Erscheinung am ameisensauren Strontian eine Bekräftigung dieser Ansicht. Pasteur hat sich bei dieser Bemerkung vermuthlich der ebenfalls geneigt hemiëdrischen Krystalle der schwefelsauren Magnesia u. a. nicht erinnert, deren Lösungen ebenfalls indifferent gegen das polarisirte Licht sind, wo aber dennoch aus der Lösung rechts oder links gewendeter Krystalle stets wieder die gleichartige Form hervorgebracht wird.

Ich habe über diesen, für die Theorie nicht unwichtigen Gegenstand, auf Anregung des Hrn. Prof. Frankenheim, eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate ich mir hier vorzulegen erlaube.

Die Krystallform des ameisensauren Strontians ($SrO\bar{F}o + 2aq.$) ist, nach den übereinstimmenden Beobachtungen von Heusser und Grailich, von denen auch die von Pasteur wenig abweichen, orthoklinisch oder zweigliedrig und enthält die Flächen:

100	110	101	111	211
b	*p*	*q*	*o*	$o\frac{1}{2}$

(Die Buchstaben sind die von Rammelsberg angewendeten.)

Aufser diesen habe ich oft 201 ($q2$) beobachtet. Von diesen treten 100, 110, 101, 201 vollständig, 111, 211 fast nur hemiëdrisch auf, und zwar so, dafs vier vorkommende Flächen ein Tetraëder bilden würden. Das Prisma 110 herrscht gewöhnlich vor, und seine scharfe Kante wird von 100 stark abgestumpft. Die Zuschärfung besteht aus dem horizontalen Prisma (Doma) 101 und andern kleinern Flächen (Fig. 21 und 22, Taf. VII). Die Krystalle legten sich bei den Versuchen gewöhnlich mit der Fläche 100 an den Boden des Uhrglases, in dem sich die Lösung befand, an, und sie war anfangs so grofs, dafs der Krystall wie eine quadratische Tafel erschien, deren Hauptfläche 100 war, die Ränder durch 110 und 101 zugeschärft (Fig. 23, Taf. VII). Beim Anwachsen der Krystalle wurde 100 gewöhnlich zu einer schmalen, 110 abstumpfenden Fläche (Fig. 21 und 22, Taf. VII); jedoch dehnten sich zuweilen, obwohl seltener, und namentlich bei wenig Linien langen Krystallen, 110 und 101 so gleichmäfsig aus, dafs 100 wie eine kleine basische Abstumpfung einer aus 110 und 101 gebildeten Pyramide erschien (Fig. 24). Sowohl in Fig. 23 als 24 sind die Prismen 110 und 101, deren Neigung zu 100 nur um 32′ abweichen, sehr schwer zu unterscheiden und oft verwechselt worden.

Stellt man das Prisma 110 senkrecht, die stumpfe Kante dem Auge zugekehrt, so dafs 100 und die scharfen Kanten rechts und links abstumpfen, und 101 (zuweilen auch 201) auf 100 gerade aufgesetzt ist: so findet sich am obern Prisma 111 entweder blofs *rechts* (Fig. 22) von der stumpfen Kante, oder blofs *links* (Fig. 21). 211, durch den

Parallelismus seiner Kanten mit 1 1 0 und 1 0 1 leicht von 1 1 1 zu unterscheiden, steht gewöhnlich rechts, wenn 1 1 1 links steht, und umgekehrt. Ich will Individuen, in denen 1 1 1 rechts steht, mit ϱ, die andern mit λ bezeichnen. Fig. 25, Taf. VII enthält alle vorkommenden Flächen in rechts gewendeter Hemiëdrie.

Meine aus Stärke bereitete Ameisensäure wurde mit kohlensaurem Strontian, welcher etwas Mangan und Spuren von Eisen enthielt, gesättigt. Da sie ziemlich concentrirt war (von 1,040 spec. Gew.), schied sich, bevor sie gänzlich neutralisirt, ameisensaurer Strontian aus der übersättigten Lösung aus.

Von der überstehenden Flüssigkeit gesondert, im Trichter gesammelt und gewaschen, wurde er nochmals gelöst und bei mäfsiger Temperatur zum Verdampfen und Krystallisiren hingestellt. Die Krystalle zeigten die oben angegebene Form, doch waren nicht an allen die hemiëdrischen Flächen sichtbar. Unter *denjenigen*, an welchen die Hemiëdrie mit Bestimmtheit erkannt werden konnte (und nur *solche* Krystalle wurden zu weiteren Untersuchungen gesammelt) fanden sich, *bedeutend in der Anzahl überwiegend*, links hemiëdrische, in denen also 2 1 1 rechts lag. Die nicht bestimmbaren Krystalle wurden wieder aufgelöst und nochmals krystallisirt. Diese sowie alle folgenden Krystallisationen zeigten, wie die erste, das überwiegende Auftreten links hemiëdrischer Krystalle, nur traten bei wiederholten Umkrystallisirungen die Flächen 1 1 1 und 2 1 1 immermehr zurück. Andererseits fehlten, als die Lösung des ameisensauren Strontians *mit* der Mutterlauge abgedampft wurde, die octaëdrischen Flächen 1 1 1 und 2 1 1 fast niemals, oft trat auch noch 2 0 1 hinzu.

In den letzten, aus der Mutterlauge entstandenen Krystallen fanden sich nicht nur 1 1 1λ und 2 1 1ϱ und häufig 2 0 1, sondern 2 1 1 trat sogar auf beiden Seiten auf, so dafs die Combination aufser 1 0 0 1 1 0 1 0 1 2 0 1 noch 1 1 1λ 2 1 1ϱ 2 1 1λ oder 1 1 1ϱ 2 1 1λ 2 1 1ϱ enthielt; jedoch blieb die auf derselben Seite mit 1 1 1 liegende Fläche

von 2 1 1, also im ersten Falle 2 1 1 λ im zweiten 2 1 1 ϱ, in der Regel weit kleiner wie die andere; dagegen blieb 1 1 1 constant hemiëdrisch, kam also nie auf beiden Seiten zugleich vor. Wurden diese vielflächigen Krystalle wiederholt umkrystallisirt, so trat (übereinstimmend mit den Beobachtungen von Prof. Frankenheim. Pogg. Ann. Bd. CXI, 1860) mit der gröfseren Reinheit ihrer Lösungen, auch immer wieder die einfachere Form hervor. Weil aber zu den Versuchen das Auftreten von 1 1 1 und 2 1 1 nöthig war, so wurde beim Krystallisiren immer etwas freie Ameisensäure der reinen Lösung zugesetzt. Es scheint nach den Versuchen das Auftreten der Flächen 2 0 1, sowie der beiden rechts und links gelagerten 2 1 1, von einer bestimmten Quantität fremder Beimengung abhängig zu seyn.

Die sorgfältig, nach rechts und links, gesonderten Krystalle wurden, jede hemiëdrische Species für sich, gelöst und neben Schwefelsäure in mehreren Uhrgläsern zum Krystallisiren gebracht.

Jetzt besafsen die neu gebildeten Krystalle eine weit gröfsere Uebereinstimmung als früher; aus den rechts hemiëdrischen hatten sich fast ausschliefslich wiederum rechts hemiëdrische, aus den linken linke gebildet, und die wenigen, der andern Hemiëdrie angehörigen Krystalle, rührten offenbar nur von Beimengungen von Mutterlauge oder Zwillingen her; denn als diese Krystalle von Neuem ausgesucht und aufgelöst wurden, gehörten die, ihrer Hemiëdrie nach bestimmbaren Krystalle *ausschliefslich derselben Form an.*

Das Erkennen und Bestimmen der rechts und links hemiëdrischen Krystalle des ameisensauren Strontian ist aber nicht ohne alle Schwierigkeiten, und vielleicht dürfte ein Uebersehen der dabei öfter auftretenden irreleitenden Erscheinungen Hrn. Pasteur zu den entgegengesetzten Resultaten geführt haben. 1 1 1 ist nämlich oft sehr klein und seine Lage nur mit Hülfe einer starken Vergröfserung zu erkennen. Dennoch ist es nothwendig, sich bei der Bestimmung der Hemiëdrie nach 1 1 1 und nicht nach dem,

in der Regel weit leichter zu erkennenden 2 1 1 zu richten, weil diese Form, wenigstens bei unreinen Flüssigkeiten, nicht selten doppelt als 2 1 1 ϱ und λ vorkommt. Leichter findet noch eine Täuschung in Krystallen von der Gestalt der Fig. 23 und 24, Taf. VII statt, wo die fast gleich gegen 1 0 0 geneigten Flächen 1 1 0 und 1 0 1 sehr leicht verwechselt werden können. Denn es scheinen in diesen Fällen rechts liegende 1 1 1 und 2 1 1 links zu liegen, und umgekehrt, und der Krystall eine, der wirklichen entgegengesetzte Hemiëdrie zu haben. Dieser Irrthum kann freilich bei Anwesenheit der Fläche 2 0 1 niemals vorkommen, aber diese Fläche tritt, wie gesagt, nicht constant auf.

Die bisher beschriebenen Versuche waren sämmtlich mit der aus Stärke bereiteten Ameisensäure angestellt. Wenn derselbe kohlensaure Strontian mit einer aus Glycerin und Oxalsäure bereiteten Ameisensäure behandelt wurde, so zeigte das Salz in Allem, was die Krystallform anbetrifft, ganz dieselben Erscheinungen. Die Flächen traten unter denselben Bedingungen auf, wie dort, und die beiden hemiëdrisch verschiedenen Arten konnten ebenfalls vollständig isolirt werden und krystallisirten, aufgelöst, von Neuem in denselben Formen. Sie unterschieden sich aber von dem Salze der durch Stärke bereiteten Ameisensäure dadurch, dafs die Krystalle, statt wie dort überwiegend *links* hemiëdrisch zu werden, hier in gleichem Maafse *rechts* hemiëdrisch werden. Die auf verschiedene Weise entstandenen Ameisensäuren, obgleich sie, soviel wir wissen, chemisch vollkommen übereinstimmen, sind also dennoch nicht als identisch anzusehen und könnten auch, wie die rechts und links gewendete Weinsäure nach Pasteur, unter gewissen Umständen verschiedene chemische Reactionen zeigen. Nach dieser Untersuchung macht also der ameisensaure Strontian keine Ausnahme von der Regel, und wir dürfen daher, wenn nicht etwa eine Ausnahme an einem anderen Körper gefunden werden sollte, wohl annehmen, dafs hemiëdrisch verschiedene Körper durch blofse Auflösung, und daher

auch wohl durch blofse Aenderung des Aggregatzustandes, niemals in einander übergeführt werden können. Die Eigenschaft, welche die nicht deckende Hemiëdrie hervorbringt, bleibt also dem Körper, auch wenn er, wie Ameisensäure und ameisensaurer Strontian, im flüssigen Zustande keine Wirkung auf die optische Polarisations-Axe übt.

X. *Die Bildung der hemiëdrischen Flächen am chlorsauren Natron; von Emil Jacobsen.*

Dem vom Prof. H. Marbach entdeckten interessanten Zusammenhange der Drehung der Polarisations-Axe mit der Hemiëdrie beim chlorsauren Natron, folgte eine *Mit*theilung an Biot (*Compt. rend.* 1856, *T.* 43, *pag.* 705. Pogg. Ann. Bd. 99, S. 450), welche dem Inhalte nach hier stehen möge.

Einem Krystall von chlorsaurem Natron, welcher keine hemiëdrischen Flächen zeigt, kann man diese geben, wenn man mit einem Messer Ecken und Kanten, ungefähr in der Richtung jener Flächen, abschneidet und den so behandelten Krystall in eine concentrirte Lösung des Salzes bringt. Der Krystall zeigt in seiner, durch Wachsthum vergröfserten Form neue hemiëdrische Flächen, welche seiner optischen Wirkung entsprechen.

In einer Arbeit über das Entstehen und Wachsen der Krystalle nach mikroskopischen Beobachtungen (Pogg. Ann. 1860, Bd. CXI, S. 54 bis 56) macht Prof. Frankenheim diese Thatsache nicht vom Abschaben, sondern von der Gegenwart fremder, bei der Manipulation hinzugetretener Körper abhängig. Da dessen Beobachtungen am chlorsauren Natron jedoch nur mikroskopische waren, so erschien es zweckmäfsig, die Richtigkeit dieser Erklärung auch an

Krystallen zu prüfen, welche auf dieselbe Weise behandelt waren, wie die des Hrn. Prof. Marbach.

Das chlorsaure Natron krystallisirt gewöhnlich in Würfeln, die häufig tafelförmig abgeplattet und an den Kanten oft durch die Flächen des Granatoëders abgestumpft sind. Zu diesen treten, namentlich bei grofsen Krystallen, in der Regel die Flächen des Tetraëders und des Pyritoëders, aus denen, wenn sie gemeinschaftlich vorkommen, sich die Art der Hemiëdrie, oder vielmehr Tetartoëdrie, nach rechts und links unterscheiden läfst. Bei kleinen Krystallen sollen sie nach Biot selten seyn, indessen hat Prof. Frankenheim das Tetraëder auch bei Krystallen gefunden, die nur bei dreihundertfacher Vergröfserung sichtbar wurden, und zwar verhältnifsmäfsig so grofs wie bei liniengrofsen Krystallen.

Ich habe nun den Marbach'schen Versuch, und zwar in folgender Weise wiederholt:

Es wurde eine Anzahl Krystalle ohne hemiëdrische Flächen, von ziemlich gleicher Gröfse in angegebener Weise, mit einem scharfen Messer angeschnitten. Die eine Hälfte derselben wusch ich zuerst mit Aether, dann mit einer fast concentrischen wässerigen Lösung desselben Salzes, und endlich nochmals mit Aether. Die also gereinigten wurden, unter Vermeidung jeglicher Berührung mit den Fingern, in eine kaltgesättigte Lösung desselben Salzes gebracht, und diese neben Schwefelsäure zum Verdampfen hingestellt. Eine gleiche Behandlung erfuhr die andere Hälfte der angeschnittenen, aber *nicht* gewaschenen Krystalle. Zwei der gröfseren von letzteren Krystallen waren absichtlich viel mit den Händen in Berührung gebracht worden. Als nach einigen Tagen die gewachsenen Krystalle gleichzeitig herausgenommen wurden, zeigte es sich, dafs an den angeschnittenen und gewaschenen Krystallen die Schnittflächen zugewachsen waren, ohne eine hemiëdrische Fläche hervorzubringen, während bei den angeschnittenen, manipulirten Krystallen Pyritoëder- und Tetraëder-Flächen sehr schön ausgebildet waren. An den absichtlich viel manipulirten beiden Krystallen, an welchen nur die Nebenflächen um

eine Würfelfläche angeschnitten waren, fanden sich die entsprechenden hemiëdrischen Flächen nicht blofs an der Schnittfläche, sondern auch um die *andern* Würfelflächen ausgebildet, und noch Granatoëder-Flächen. Zu den neu entstandenen, vorher nicht angeschnittenen Flächen konnte also wohl nur ein fremder, durch die Manipulation hinzugetretener Körper Veranlassung gegeben haben.

Nochmals wurden Krystalle ohne hemiëdrische Flächen viel mit den Händen in Berührung gebracht und *unangeschnitten* in die concentrirte Lösung zum Wachsen hingestellt. *Die hemiëdrischen Nebenflächen zeigten sich auch wirklich sehr bald.* Hiernach ist es also keine Frage, dafs die Bildung dieser Flächen an den verletzten Krystallen nur von der, durch die Manipulation verursachten Verunreinigung derselben herrühren kann; es blieb aber auch noch unentschieden, *welcher* von den im Schweifse der Hand befindlichen Stoffen dabei thätig gewesen sey. Da sich nun im Schweifse immer Fett vorfindet, und selbst die scheinbar reinste Hand eine spiegelnde Metallfläche erblinden macht, so lag es nahe, zu untersuchen, ob vielleicht eine dünne Fettschicht in dieser Weise einwirke. Namentlich führte auch der Versuch darauf, dafs in angeschnittenen Krystallen, die nur mit der wässerigen Lösung des Salzes, nicht mit Aether abgewaschen wurden, nach dem Wachsen die hemiëdrischen Flächen weiter ausgebildet waren. Es war hiernach also sehr wahrscheinlich die Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Körpers Ursache. Es wurde nun eine Lösung von einer Spur Schweinefett in Aether gemacht, einige Krystalle ohne hemiëdrische Flächen mit einer Pincette in diese Lösung getaucht und nach dem Herausnehmen und Verdampfen des Aethers, wodurch sie also mit einer äufserst schwachen Fettschicht umgeben wurden, wieder in eine gesättigte Lösung zum Wachsen hingestellt.

Einige dieser Krystalle waren unverletzt, andere waren an den Ecken oder Kanten angeschnitten, aber, wie natürlich, vor Verunreinigung sorgfältig geschützt und in gesonderten Schalen in gesättigte Lösungen gebracht worden.

Diese Krystalle zeigten, nachdem sie gewachsen, sämmtlich deutlich hemiëdrische Flächen, die nur bei den vorher angeschnittenen Krystallen gröfser waren, als bei den unverletzt gebliebenen. Bei Krystallen, an welchen die hemiëdrischen Flächen, allein durch eine Fettschicht, hervorgerufen waren, zeigten sich anfangs nur Pyritoëder: wenn jedoch die Ecken etwas abgestofsen und dann mit Fett überzogen waren, so trat auch das Tetraëder beim Wachsen sichtbar auf. Ganz dasselbe, was für das Fett gilt, gilt auch für Wachs. Nicht hemiëdrische Krystalle, deren Kanten leicht durch Wachs gezogen waren, zeigten nach kurzem Wachsthum Hemiëdrie, und es reichte hin, die Ecken zu betupfen, um Tetraëder-Flächen entstehen zu lassen. Krystalle, statt in eine ätheriche Fettlösung, in eine ebensolche aus fettem Oel (Baumöl) gebracht, zeigten, in Folge geringerer Adhaesion des Oels, erst nach wiederholter Operation hemiëdrische Flächen. Von vielen Versuchen, die ich mit in Wasser löslichen Körpern angestellt habe, will ich ebenfalls einige anführen. Zu einer gleichen Menge der gesättigten Lösung von chlorsaurem Natron brachte ich in mehrere Uhrgläser kleine Krystalle ohne hemiëdrische Flächen, und dann in die einzelnen Lösungen entweder einen Tropfen concentrirter Ameisensäure oder einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, einen Tropfen Glycerin, endlich etwa einen Gran Harnstoff und liefs neben Schwefelsäure abdampfen.

Ameisensäure und Ammoniack brachten, in dieser Quantität hinzugesetzt, keine neuen Flächen hervor, dagegen bildeten sich in der Glycerin haltigen Flüssigkeit, nicht nur an den wachsenden Krystallen, sondern auch bei den neu entstandenen die Nebenflächen aus; ebenso beim Harnstoff, der die Entstehung des Tetraëders, selbst bei noch sehr kleinen Krystallen, bedeutend begünstigte. Da bei der Bereitung des chlorsauren Natrons eine Verunreinigung mit Weinstein nicht unmöglich war, so brachte ich zu einer gesättigten, kleine Krystalle haltenden Lösung des reinen chlorsauren Natrons einen Tropfen Weinsteinlösuug. Auch dadurch

wurde die Entstehung hemiëdrischer Flächen begünstigt. Aus allen diesen Versuchen geht also wohl zur Genüge hervor, dafs nicht das Anschneiden von Flächen an Krystallen, wohl aber die Anwesenheit eines fremden Körpers auf die Bildung neuer Flächen von Einfluſs ist.

Schliefslich erlaube ich mir noch Prof. Frankenheim für die freundliche Unterstützung, die derselbe mir bei diesen Versuchen durch Rath und That angedeihen liefs, meinen ergebenen Dank auszusprechen.

XI. *Ueber eine neue Methode, die sphärische Aberration mit Hülfe der Interferenz zu untersuchen;* von H. Schröder,

Optiker in Hamburg.

Die bisher gebräuchlichste Art zur Untersuchung der sphärischen Aberration der Fernrohrobjective war die von Fraunhofer, welche in dem wechselweisen Abblenden der Mitte und des Randes vom Objectiv bestand; nachdem das Ocular in beiden Fällen auf ein entferntes Object eingestellt war, so ergab sich aus der Gröfse der Verschiebung des Oculars die sphärische Längenabweichung. Da aber bei dieser Untersuchung die Sehweite des Auges als *constant* vorausgesetzt wird, welches bekanntlich keineswegs der Fall ist, aufserdem durch das Abblenden das Bild sehr leicht schwach wird und endlich das genaue Einstellen auf die centralen Strahlen, welche sich unter sehr spitzen Winkeln schneiden, gänzlich unsicher ist; so können durch dieses Mittel nur Fehler *sehr grober* Art mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Bei weitem schärfer, jedoch noch viel unsicherer, ist die Methode, welche C. Kellner in seiner Abhandlung über das orthoskopische Ocular angiebt. Man soll das Fernrohr

zu diesem Zweck auf einen gut beleuchteten Gegenstand, z. B. eine Mauer richten, dann müfste das Objectiv, wofern es vollkommen frei von sphärischer Abweichung sey, das Object frei von parasitischem Lichte zeigen; dieser feine Dunst aber, der sich in dem fehlerhaften Fall zeigt, kann noch sehr viele andere Ursachen haben, z. B. das Glas der Objective ist nicht vollkommen homogen, oder die Flächen besitzen keine vollkommene Sphäricität und noch viele andere Ursachen. Daher erwähnt auch C. Kellner darüber an einer anderen Stelle, dafs es aufserordentlich schwer sey, bei einem Objective, welches seinen Dienst nicht ordentlich thun wolle, die Fehler desselben nachzuweisen.

Schliefslich sind alle diese Methoden darin einseitig, dafs dieselben nur auf Fernrohrobjective anwendbar sind.

Es war daher längst mein Wunsch gewesen, ein Mittel zu besitzen, die Untersuchung in aller Schärfe und möglichst unabhängig von allen Nebenumständen vorzunehmen.

Ich theile im Nachstehenden ein solches Mittel mit, dessen Brauchbarkeit ich schon seit einigen Jahren Gelegenheit hatte, in jeder Richtung praktisch anzuwenden.

Betrachtet man nämlich durch ein möglichst aplanatisches Objectiv einen intensiv leuchtenden Körper von möglichst kleiner scheinbarer Gröfse mit Hülfe eines *sehr starken* Oculars; z. B. den Sirius, so erscheint derselbe bei genauer Einstellung als scharf begränzte planetarische Scheibe, umgeben von einem feinen Ringe, welcher von der Beugung der Strahlen am Rande der Objectivfassung herrührt. Nähert man jetzt das Ocular dem Objectiv oder entfernt dasselbe, so besteht die ganze kreisförmige Fläche aus lauter scharf getrennten concentrisch liegenden, kreisförmigen, abwechselnd hellen und dunklen Ringen. Diese feinen Ringe sind natürlich mit den Farben des secundären Spectrum gesäumt.

Diese Ringe entstehen durch die Diffraction der Rückstände der sphärischen Aberation des Objectivs, welche in vorliegendem Falle möglich gleich zwischen Mitte und Rand des Objectivs vertheilt ist.

Um den Einfluſs der sphärischen Aberration auf diese Ringe experimentell zu zeigen, hat man nur nöthig das Objectiv mit dem Flintglas dem Objecte zuzukehren, in welchem Falle dasselbe bekanntlich sphärisch untercorrigirt ist; alsdann zeigen sich zwischen dem Brennpunkt und dem Objectiv sehr deutliche Ringe, aber jenseits des Brennpunktes enden die Ringe in eine kleine planetarische Scheibe, welche in der Mitte der gleichförmig verwaschenen Lichtscheibe sich befindet. Bei der Uebercorrection finden dieselben Erscheinungen statt, nur in umgekehrter Reihenfolge. Man kann die Uebercorrection leicht dadurch herstellen, wenn man die Innenfläche des Crownglases nach auſsen kehrt.

Ist also von der Ueber- wie von der Untercorrection gleichviel bei einem Objectiv gleichzeitig vorhanden, so ist die Abweichung im ersten Felde so gleichmäſsig wie möglich auf das ganze Objectiv vertheilt.

Erscheinen die Ringe nicht kreisförmig, sondern unregelmäſsig gekrümmt oder gar mit Vorsprüngen und Zacken versehen, so deutet das auf Fehler in der Schleifung der Oberflächen des Objectivs hin. Liegt ferner die planetarische Scheibe nicht im Centrum des ganzen Ringsystems, so steht das ganze Objectiv nicht senkrecht zur Axe des Rohrs; und zeigen sich endlich nur auf einer Seite der Axe die Ringe als Bogenstücke, die andere Seite hingegen verwaschen, so liegt der Mittelpunkt des Crownglases seitlich vom Mittelpunkt des Flintglases. Es ist dieses Mittel daher zur Untersuchung der genauen Centrirung ein ganz ausgezeichnetes.

Sind indessen alle diese Fehler verhältniſsmäſsig groſs und ist die Sphäricität der Oberflächen der Linse schlecht, so verschwinden die Ringsysteme *gänzlich*.

Die Entstehung der Ringe durch Interferenz machen die Figuren 26 bis 29 Taf. VII deutlicher. Bei Fig. 26, welche die Untercorrection darstellt, schneiden sich die Randstrahlen früher auf der Axe wie die centralen; da aber jedem Strahl einen Kegelmantel aus Strahlen entspricht so schneiden sich also

diese Kegelmäntel gegenseitig und am Schnittpunkt entsteht, ähnlich wie beim Fresnel'schen Versuch, durch das abwechselnde Zusammentreffen der Lichtwellen eine helle und eine dunkle Linie, die sich hier natürlich in Form concentrischer Kreise darstellen, wie Fig. 28 zeigt.

Bei der Uebercorrection hingegen, welche durch Fig. 27 Taf. VII dargestellt ist, zeigen sich die Ringe derselben, welche die Figur 29 zeigt, von den Ringen der Fig. 27 dadurch verschieden, dafs die Ringe des Randes breiter sind wie die der Mitte, während bei den Ringsystemen der Untercorrection die Mitte die breiteren Ringe besitzt. Dieser Umstand erklärt sich einfach aus dem Interferiren der betreffenden Strahlen, welche bei der Untercorrection in der Axe sich unter den kleinsten Winkeln schneiden, während bei der Uebercorrection in Folge der hier sehr eigenthümlichen Form der diakaustischen Curve die am weitesten von der Axe entlegenen Strahlen unter den kleinsten Winkeln sich schneiden.

Um dieses Experiment im kleinen leicht zu jederzeit anstellen zu können, legt man unter das Mikroskop einen höchst feinen Quecksilbertropfen, setzt ein starkes Ocular auf und beobachtet am besten das kleine Sonnenbild im Quecksilbertropfen oder in Ermangelung dessen das Flammenbild einer intensiv leuchtenden etwas entfernten Argandlampe.

Wenn man bei Beobachtung dieser Ringsysteme das Objectiv noch mit Blenden verschiedener Form versieht, so entstehen höchst brillante aber sehr zusammengesetzte Erscheinungen, welche schon Herschel in seiner Optik beschreibt, aber deren genaue Erklärung er damals noch nicht geben konnte.

Bei *genau* geschliffenen Metallspiegeln lassen sich diese Erscheinungen ebenfalls beobachten jedoch sind dieselben ungleich schwieriger zu sehen.

XII. *Einfaches Gesetz für die Vertheilung der Elektricität auf einem Ellipsoïd; von C. Neumann in Halle.*

Sind a, b, c Constanten, und μ, μ_1, μ_2 veränderliche Parameter, welche zu einander in der Beziehung

$$\mu > a > \mu_1 > b > \mu_2 > c$$

stehen; so stellen bekanntlich die Gleichungen

$$(A) \qquad \frac{x^2}{\mu - a} + \frac{y^2}{\mu - b} + \frac{z^2}{\mu - c} = 1$$

$$(A_1) \qquad \frac{x^2}{\mu_1 - a} + \frac{y^2}{\mu_1 - b} + \frac{z^2}{\mu_1 - c} = 1$$

$$(A_2) \qquad \frac{x^2}{\mu_2 - a} + \frac{y^2}{\mu_1 - b} + \frac{z^2}{\mu_2 - c} = 1$$

drei orthogonale Flächen vor; nämlich (A) ein Ellipsoïd, (A_1) ein einflächiges, und (A_2) ein zweiflächiges Hyperboloïd. Die von Lamé eingeführte, von μ abhängende, Function

$$(B) \qquad \varepsilon = \int_a^{\mu} \frac{d\mu}{\sqrt{(\mu - a)(\mu - b)(\mu - c)}}$$

repräsentirt, wie sich leicht nachweisen läfst, das Potential derjenigen Wirkung, welche ein beliebiger Punkt auf der Ellipsoïdfläche (A) von einer gewissen, *innerhalb* des Ellipsoïds befindlichen, Masse empfängt. (Diese Masse ist auf der Brennebene, nämlich auf der Fläche einer Ellipse ausgebreitet, welche in der yz Ebene liegt, und durch die Gleichung

$$\frac{x^2}{a - b} + \frac{y^2}{a - c} = 1$$

dargestellt wird.) Daraus ergiebt sich nach einem bekannten Satze sofort, dafs eine, auf der Ellipsoïdfläche vorhandene, Vertheilung von elektrischem Fluidum, unter der gegenseitigen Einwirkung ihrer Theilchen auf einander, im Gleichgewicht seyn wird, sobald ihre Dichtigkeit an jeder Stelle p proportional ist mit dem Werthe, welchen der

(nach der Normale n des Ellipsoïdes gebildete) Differentialquotient $\frac{d\varepsilon}{dn}$ im Punkte p besitzt. Bezeichnet μ den Parameter des betrachteten Ellipsoïdes, und bezeichnen μ_1, μ_2 die Parameter der beiden, durch p gehenden, Hyperboloïde; so ergiebt sich für diesen Werth von $\frac{d\varepsilon}{dn}$ folgende Formel:

$$\frac{d\varepsilon}{dn} = \frac{2}{\sqrt{(\mu-\mu_1)(\mu-\mu_2)}};$$

ein Ausdruck, welcher einer einfachen geometrischen Interpretation fähig ist. Construirt man nämlich den, nach p hinlaufenden, vom Centrum ausgehenden, Radiusvector des Ellipsoïdes, und den mit diesem Radius conjugirten Diametralschnitt; oder — mit andern Worten — führt man durch das Ellipsoïd einen ebenen Schnitt, welcher das Centrum trifft, und zur Tangentialebene in p parallel läuft; so ist die Randcurve dieser Schnittfläche eine Ellipse, und ihr Flächeninhalt Ω von folgendem Werth:

$$\Omega = \pi . \sqrt{(\mu-a)(\mu-b)(\mu-c)} . \left[\left(\frac{x}{\mu-a}\right)^2 + \left(\frac{y}{\mu-b}\right)^2 + \left(\frac{z}{\mu-c}\right)^2\right],$$

wo x, y, z die Coordinaten des Punktes p vorstellen. Substituirt man hier für x, y, z die Werthe, welche sich durch Auflösungen der Gleichungen (A), (A_1), (A_2) ergeben, so erhält man

$$\Omega = \pi . \sqrt{(\mu-\mu_1)(\mu-\mu_2)};$$

mithin:

$$\frac{d\varepsilon}{dn} = \frac{2\pi}{\Omega}.$$

Daraus ergiebt sich folgender Satz:

Auf einem Ellipsoïd vertheilt sich die Elektricität der Art, dafs ihre Dichtigkeit in jedem Element der Oberfläche umgekehrt proportional ist mit dem Flächeninhalt desjenigen Diametralschnittes, welcher zu jenem Elemente parallel läuft.

Halle, Mai 1861.

XIII. *Notiz über den Meteoritenfall zu Killeter in Irland.*

Briefliche Mittheilung von Dr. O. Buchner.

Giefsen, 9. Mai 1861.

Durch gütige Vermittelung des Hrn. R. P. Grey in Manchester erhielt ich einen kurzen Bericht über den Meteoritenfall von *Killeter*, in Irland, und eine chemische Analyse des Steins. Da diese Localität bis jetzt nur dem Namen nach bekannt war (*Phil. Mag. Ser. IV, T. VIII,* 460. Pogg. Ann. CVII, 1859, 161. Herri's Dissertation 91), so ist es vielleicht von Interesse, wenn auch wenig Genaueres darüber zu erfahren. Bericht und Analyse sind von Hrn. Professor Haughton am Trinity College, Dublin. Dieser schreibt:

Am 29. April 1844 fiel angesichts verschiedener Leute ein Schauer von Meteoriten zu *Killeter* bei Castledery in der Grafschaft Tyrone; die Steine zerbrachen bei dem Fall in kleine Steine, nur ein Stück wurde ganz gefunden. Es war nach der Aussage eines dort Einheimischen, »etwa so grofs wie ein Glied des kleinsten Fingers.« Die Steine waren heifs als sie gefunden wurden. Drei Herren, die den Steinfall selbst nicht sahen, hörten, als sie in der Entfernung von 3 bis 4 engl. Meilen auf den benachbarten Hügeln gingen, gegen Killeter zu »Musik«, (was wohl nicht als eine Explosionserscheinung ausgelegt werden kann!); doch bemerkten sie auch gegen Killeter hin, trotz des schönen sonnigen Abends, Wolken. Als sie nach Killeter selbst kamen, hörten sie von dem wunderbaren Steinfall, der sich über verschiedene Felder ausgebreitet hatte.

Prof. Haughton erhielt Steinfragmente durch den Revd. Dr. Mc Ivor, Ex-Fellow vom Trinity-College, Dublin, und Rector von Ardstraw, welcher dabei schrieb, dafs es jetzt ebenso schwer sey, Proben dieser Masse zu erhalten, als bestimmte Mittheilungen über dieselbe. Selbst das Gerücht über dieselbe sey fast ausgestorben und man

könne selbst einsichtsvolle Männer mittleren Alters in der Nachbarschaft deshalb fragen: sie hätten nie etwas darüber gehört. Er fügt hinzu, die Leute dieser Gegend seyen sehr gleichgültig und dafs, »wäre ein wirklich brennender Busch nahebei, doch nur Wenige darnach sehen würden.«

Das gröfste von Prof. Haughton gegebene Stück wog 22,23 Grs. und hatte ein specifisches Gewicht von 3,761. Dieses und die kleineren Bruchstücke zeigten die gewöhnliche schwarze Kruste und im Innern eine grauweifse Farbe und krystallinische Structur mit Flecken von Metallglanz durch die Legierungen von Eisen und Nickel darin.

Dr. Haughton analysirte andere Bruchstücke auf die gewöhnliche Weise, konnte aber durch einen Zufall den in Salzsäure löslichen Theil nicht näher bestimmen.

Die Analyse ergab:

1) Hornblendegestein (in Salzsäure unlöslich)	34,18
2) Erdiges Mineral (in Säure löslich) . . .	30,42
3) Eisen	25,14
4) Nickel	1,42
5) Chromoxyd	2,70
6) Kobalt	Spur
7) Magnetkies	6,14
	100,00

Der in Salzsäure unlösliche Theil hatte folgende Zusammensetzung:

		Atome.	
Kieselsäure	55,01	1,22	
Thonerde	5,35	0,10	
Eisenoxydul	12,18	0,34	1,66
Kalk	3,41	0,12	
Magnesia	24,03	1,20	
	99,98		

Mit Weglassung der Thonerde giebt die Analyse die rationelle Formel der Gesteine der Hornblendefamilie

$$4RO, 3SiO_3$$

und als Ganzes betrachtet stimmt sie mit der Analyse mancher Hornblenden, am besten mit der des Anthophylliths.

XIV. *Zwei neuere Meteorsteinfälle. Briefliche Mittheilung von Hrn. Dr. O. Buchner.*

Giefsen, 12. Juni 1861.

Heute kann ich wieder zwei Meteoritenfälle namhaft machen, über welche aber allerdings bis jetzt gar wenig bekannt ist. Der erste ereignete sich zu Canellas bei Villa Nueva in Catalonien, 7 Meilen südwestlich von Barcelona am 14. Mai 1861 um $1\frac{1}{2}$ Uhr Nachmittags. Es fiel unter grofsem Lärm ein ansehnlicher Meteorstein, der in 30 Bruchstücke zerbarst. Der zweite scheint etwas zweifelhafterer Natur zu seyn. Nach dem Derry Sentinel Newspaper vom 15. Juni 1860 war am 9. Juni v. J. in der Gegend von Raphoe, County Donegal, Irland, ein heftiges Hagelwetter. Hr. Mc Clintock von Raphoe schreibt nun: »Ich glaube, es war im Juni 1860, wo wir Donner und Blitz und heftigen Hagelschlag hatten. Nachher händigte mir ein Arbeiter auf meiner Farm Maghryhee (Green Hill) 2 (engl.) Meilen von Raphoe vier oder fünf Steinfragmente ein, welche zusammen etwa die Gröfse eines kleinen Hühnereies hatten. Er stand unter der Thür seiner Hütte und beobachtete die grofsen Klumpen Eis, welche niederfielen, als er einen dunklen Körper fallen sah, der auf dem Boden zerbarst. Er sammelte die Bruchstücke und brachte sie mir — ich war gerade auf dem Gut. Sie waren sehr porös und bis zur Mitte nafs wie ein Schwamm. Ein Eck konnte mit dem Finger abgebrochen werden und ein leichter Hammerschlag würde ein Stück in Sand verwandelt haben. Die Masse schien dieselbe Art Stein zu seyn, wovon die Häuser in Edinburg gebaut sind (Kohlensandstein?) und der von Schottland nach Irland für Denkmäler auf Kirchhöfe u. dergl. gebracht wird. In Derry Sentinel erschien damals eine Notiz darüber. »Wenn die betreffende Masse sich wirklich als Meteorit erweisen sollte, woran ich aber vorerst noch zweifeln mufs, so wäre der 9. Juni unzweifelhaft der Falltag.«

Schliefslich erlaube ich mir auf Cosmos Apr. 26, 1861 zu verweisen, wo über einen Meteoritenfall zu Tocane-St. Apre, Dordogne, Frankreich, vom 14. Febr. 1861 berichtet ist. Er ist jetzt im Museum des Dep. Dordogne.

XV. *Ueber eine durch Photographie hervorgetretene direct nicht wahrgenommene Lichterscheinung und über photographische Darstellung des geschichteten elektrischen Lichtes; von H. W. Dove.*

(Aus d. Monatsb. d. Akad. Mai 1861.)

Der durch seine schönen photographischen Aufnahmen der Berliner Monumente für das Stereoskop bekannte Photograph Hr. Günther theilte mir mit, dafs bei der Aufnahme einer Amazone, die mit senkrecht erhobener Lanze nach einem unter dem Pferde liegenden Löwen stöfst, in der Verlängerung der Lanze ein Lichtstreifen sich dargestellt habe, welcher bei der Aufnahme selbst nicht wahrgenommen worden sey, und wohl elektrischen Ursprungs seyn möge. Hr. Günther hat die Güte gehabt, das negative Bild zu fixiren, welches ich im Stereoskop aufgestellt habe, und wo sich dieser Lichtstreif als ein sehr kenntlicher schwarzer Streifen zeigt. Auch unter dem rechten Pferdehuf und dem linken Arm der Amazone ist eine Andeutung der Verdunklung. Leider endigt das Bild mit der Spitze der Lanze, es ist also nicht zu entscheiden, ob an dem nach oben gekehrten unterm Ende der senkrechten Lanze ein analoger dunkler Streifen sich zeigt. Die Aufnahme erfolgte im Hofe des Giefshauses am 4. Mai gegen 10 Uhr Morgens.

Es ist eine durch vielfache Beobachtungen festgestellte Thatsache, dafs die im Frühjahr eintretenden Graupelwetter oft so stark elektrisch sind, dafs sie zu dem unter dem Namen Elmsfeuer bekannten Leuchten der Spitzen Veranlassung geben. Es ist also nicht unmöglich, dafs hier ein solches Leuchten stattgefunden hat, welches bei der Tagesbeleuchtung sich wegen zu geringer Helligkeit direct nicht

wahrnehmen liefs, für die photographische Aufnahme aber von ausreichender Helligkeit war. Am 2. Mai war hier Graupel, Schnee und Regen, am 3. Morgens Schnee, am 4. stieg bei bewölktem Himmel von Morgens 6 Uhr die Wärme von 1°,8 R. bis 7^h auf 3°,5 und erreichte das Maximum 7°,4 um 2 Uhr; die relative Feuchtigkeit betrug 80 Proc. um 6^h, 55 Proc. um 2^h, während das Barometer, indem der Wind von W. nach NW. ging, von 332‴,15 Morgens 6^h auf 334‴,18 Abends 10^h stieg. Am 7. wieder Graupelwetter, also ein entschiedenes Phänomen der Westseite, zu welchem die Graupelschauer gehören. Läfst sich über die elektrische Natur des Leuchtens daher nichts Bestimmtes sagen, so ist doch keine der begleitenden Erscheinungen der Annahme einer solchen entgegen.

Die vorhergehende Erscheinung machte es natürlich wünschenswerth, darüber zu entscheiden, ob schwache elektrische Lichterscheinungen überhaupt sich photographiren lassen. Hr. Günther war zu diesen Versuchen gern bereit.

Die Geifsler'sche Röhre, welche in den cylindrischen an die linsenförmige Mitte sich anschliefsenden Röhren die Schichtung vortrefflich zeigte, gab in 5 auf einander folgenden photographischen Aufnahmen von $3\frac{1}{3}$ bis 6 Minuten Dauer, deren Platten in der Sitzung vom 27. Mai vorgelegt wurden, die Schichtung als eine Reihe perlenartig an einander sich reihender Kugeln, das blaue Licht von geringerer Intensität in einem grofsen Raume verbreitet, den Draht umhüllend.

Die unterbrochene Bewegung der scheibenartigen Schichtung kann man sich also als eine Rotation um feste Mittelpunkte denken, die dadurch auf dem Bilde eine Kugelform erzeugt.

Neben der Röhre war ein Würfel und ein Lineal von Uranglas aufgestellt und unmittelbar neben dem cylindrischen Theil derselben stand eine Platte, auf welcher die Worte: Stokes, Baryum Platin Cyanür geschrieben waren. Beide fluorescirten intensiv, aber die photographische Platte verrieth nicht die Spur davon. Es war gerade keine andere fluorescirende Substanz als jene beiden zur Hand, eine Lücke, welche später ergänzt werden kann.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

№. 8. ANNALEN 1861.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXIII.

I. *Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektricität;* von G. Quincke.

1.

Reuss[1]) in Moskau beobachtete zuerst, im Jahre 1807 dafs ein galvanischer Strom Flüssigkeiten in der Richtung des positiven Stromes mit sich fortführte, wenn die Flüssigkeit an einer Stelle durch eine poröse Scheidewand unterbrochen war. Seine Beobachtungen scheinen jedoch bis in die neuste Zeit hinein wenig bekannt geworden zu seyn, so dafs oft Porret[2]), der 1816 ganz ähnliche Versuche beschrieben hat, als der Entdecker dieser später auch wohl mit dem Namen »elektrische Endosmose« bezeichneten Erscheinungen angesehen wird. Dieselben sind dann von de la Rive[3]), Becquerel[4]), Daniell[5]), Napier[6]), und besonders von Wiedemann[7]) untersucht worden, welcher in einer gröfseren Arbeit die Gesetze dieser Fortführung festzustellen bemüht war, und dabei zu dem Schlusse gelangte, dafs dem galvanischen Strom als solchem eine fort-

1) *Mémoires de la soc. impér. des naturalistes de Moscou. T. II*, p. 327—337. 1808.
2) *Thomson, annals of phil. VIII*, p. 74. *July* 1816.
3) *de la Rive, traité de l'électr. II*, p. 379. *Ann. de chim. et de phys. XXVIII*, p. 125. 1825.
4) *Becquerel, traité de l'électr. III*, p. 102.
5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. I, p. 569. 1835.
6) *Phil. Mag. July*, 1846.
7) Wiedemann, Galvanismus I, S. 377 und Pogg. Ann. LXXXVII, S. 321. 1852. Ib. XCIX, S. 177, 1856.

führende Wirkung zukäme. Dieser Schluſs ist jedoch mehrfach angefochten worden, so von Graham [1]), v. Quintus-Icilius [2]), und Breda und Logemann [3]), welche letztere besonders darauf sich stützen, daſs es ihnen ebensowenig wie Wiedemann [4]) gelungen sey, eine Ueberführung ohne Diaphragma nachzuweisen.

In allerneuster Zeit hat dann Matteucci [5]) die Ansicht aufgestellt, daſs die ganze Erscheinung mit der Elektricität eigentlich sehr wenig gemein hätte und ein rein secundäres Phänomen wäre, eine Ansicht, deren auſserordentliche Unwahrscheinlichkeit sogleich erhellt, wenn man sieht, wie die Fortführung sofort mit dem Schlieſsen oder Oeffnen des galvanischen Stromes beginnt oder aufhört, ja daſs mit Umkehr des Stromes die Fortführung sofort ihre Richtung ändert, während man doch bei einem secundären Phänomen, das z. B. von ausgeschiedenen Gasen herrührte, erwarten sollte, daſs die Wirkung noch einige Zeit nach dem Oeffnen des Stromes fortdauerte, oder einige Zeit nöthig wäre, damit sie sichtbar würde oder ihre Richtung änderte.

In dem Folgenden soll gezeigt werden, daſs diese Fortführung von Flüssigkeiten durch strömende Elektricität dem galvanischen Strome der Hydroketten nicht allein zukommt, daſs sie ohne Diaphragma nachgewiesen, und bei den verschiedensten Stoffen unabhängig vom Aggregatzustande, bald im Sinne des positiven, bald im Sinne des negativen Stromes stattfinden kann. Schlieſslich werde ich versuchen, eine Erklärung dieser Erscheinungen zu geben.

2.

Man nehme ein U-förmiges Thermometerrohr, fülle es mit destillirtem Wasser, und tauche in die Enden der Flüs-

1) *Phil. mag. VIII, p.* 151. 1854.
2) v. Quintus-Icilius, Lehrbuch der Experimental-Physik, S. 642. 1855.
3) Pogg Ann. C, S. 149. 1857.
4) Pogg. Ann. LXXXVII, S. 327.
5) *Compt. rend. LI, p.* 914. *Dec.* 10. 1860. *Nuovo Cimento* 1861, *p.* 281. *Biblioth univ. X, p.* 180, 1861.

sigkeitssäule in beiden vertikalen Schenkeln des Rohres 2 Platindrähte. Verbindet man dann den einen Platindraht mit der innern, den anderen mit der äufseren Belegung einer Leidener Flasche, während man die Flüssigkeitsoberfläche genau beobachtet, am besten mit einem Mikroskope von etwa zehnfacher Vergröfserung, so bemerkt man ein Sinken der Flüssigkeit in dem Schenkel, der mit der positiven, ein Steigen in demjenigen Schenkel, der mit der negativen Belegung der Leidener Flasche in Verbindung war. Nach einiger Zeit kehrt die Flüssigkeit wieder in ihre Ruhelage zurück.

Dasselbe findet statt, wenn die Platindrähte nicht die Oberfläche der Flüssigkeit berühren, sondern etwas unterhalb der Oberfläche durch die Glaswand des Thermometerrohres hindurch mit der Flüssigkeit in Verbindung stehen.

Die Flüssigkeit sinkt dabei in dem einen Schenkel um ebensoviel, als sie in dem anderen steigt. Wurde der inneren Belegung einer Leidener Flasche, die durch eine Lane'sche Maafsflasche gemessene Elektricitätsmenge q zugeführt, so beobachtete ich bei folgenden Elektricitätsmengen die darunter angegebenen Steighöhen Δh der Flüssigkeit, ausgedrückt in willkührlichen Scalentheilen des Glasmikrometers, das im Ocular des horizontalen Mikroskops angebracht war, mit welchem die Flüssigkeitsoberfläche beobachtet wurde:

Elektricitätsmenge	q	5	10	15	20
Steighöhe	Δh	4,6	9,5	16	19,9
Elektricitätsmenge	q	—5	—10	—15	—20
Steighöhe	Δh	—5,5	—10,3	—15,5	—20

Dabei ist die Steighöhe, — der höchste oder tiefste Stand des Flüssigkeitsmeniskus über oder unter seiner Ruhelage —, positiv oder negativ gerechnet, je nachdem die Flüssigkeit in dem mit der äufseren Belegung der Leidener Flasche in Verbindung stehenden Schenkel stieg oder sank. Man sieht aus diesen Versuchen zu gleicher Zeit, dafs die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit ansteigt, proportional

der in der Leidener Flasche angehäuften Elektricitätsmenge ist.

3.

Um die Steighöhe etwas gröfser zu machen und bequemer messen zu können, habe ich Apparate von der Fig. 2 Taf. VIII gegebenen Form angewandt.

Das unter einem kleinen Winkel gegen den Horizont geneigte Glasrohr CD ist mittelst eines Korkes B in einer weiteren Glasröhre A befestigt, die sich in eine engere U-förmig gebogene Glasröhre und die Glaskugel N fortsetzt. Die Glasröhre CD ist gewöhnlich an den Stellen, wo eingeschmolzene Platindrähte p_1 p_2 p_3 durch die Wand derselben in das Innere reichen, etwas erweitert, wie es Fig. 3. Taf. VIII im Querschnitt darstellt. Kugel und Glasröhren sind theilweise mit Flüssigkeit gefüllt, so dafs das Niveau der Flüssigkeit in der Glaskugel sich wenig ändert, wenn die Flüssigkeit in dem Rohre CD steigt oder sinkt. Es mag daher die Kugel mit den angeschmolzenen Glasröhren in der Folge das »Gefäfs mit constantem Niveau« heifsen. Die Elektricität wird durch die eingeschmolzenen Platindrähte in die Flüssigkeit ein- und ausgeleitet. Der zwischen den beiden äufsersten Platindrähten p_1 und p_3 befindliche Theil der Glasröhre CD, in welchem sich die von der Elektricität durchströmte Flüssigkeitssäule befindet, soll das »Ueberführungsrohr« und das jenseits p_3 befindliche Ende D der Glasröhre, wo sich der Flüssigkeitsmeniskus befindet, das »Steigerohr« heifsen. Das Steigerohr hatte, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, denselben Durchmesser wie das Ueberführungsrohr.

Je nachdem man die Drähte p_1 und p_3, p_1 und p_2 oder p_1 und p_3 als Elektroden benutzte, konnte man die Elektricität durch die ganze im Ueberführungsrohr enthaltene Flüssigkeitssäule oder durch einen Theil derselben gehen lassen.

Das Gefäfs mit constantem Niveau ist oben durch einen Kork verschlossen, der ein Glasröhrchen und einen langen Kautschuckschlauch trägt, so dafs man durch Saugen oder

Blasen an dem Kautschuckschlauche die Flüssigkeit bewegen, den Flüssigkeitsmeniskus an eine beliebige Stelle des Steigerohres bringen und dieses benetzt halten kann.

Bei einigen Apparaten war der Platindraht p_1 nicht in das Ueberführungsrohr eingeschmolzen, sondern reichte zwischen dem Korke B und der Wandung von A hindurch in die Flüssigkeit.

Das Ueberführungsrohr wurde von 2 auf der Glasplatte G befestigten Siegellacksäulchen L_1 und L_2 getragen. Die Glasplatte G ruhte auf einem mit Stellschrauben versehenen festen Holzständer, so dafs man dem Steigerohr eine beliebige Neigung gegen den Horizont geben konnte, und dabei der ganze Apparat isolirt und fest aufgestellt war.

Der Stand des Flüssigkeitsmeniskus im Steigerohr D wurde an einer daran befestigten Millimeterscala S oder mit einem horizontalen Mikroskope Q bestimmt, in dessen Ocular sich ein Glasmikrometer befand. Das Glasmikrometer war so eingerichtet, dafs noch 0,1 Scalentheil geschätzt werden konnte, und es entsprachen bei der gewöhnlich angewandten 32fachen Linear-Vergröfserung 22,9 Scalentheile einem Millimeter. In den Fällen, wo ein anderes Objectiv von schwächerer Vergröfserung angewandt wurde, ist diefs besonders bemerkt.

Das Mikroskop Q war an dem schon früher [1]) von mir benutzten Kathetometer angebracht, und konnte sowohl horizontal als vertikal mefsbar verschoben werden. Die Verschiebung fand parallel einer durch das Steigerohr D des Ueberführungsapparates gelegten Vertikalebne statt, so dafs man durch Messung der horizontalen und vertikalen Ordinaten $a\ b$ und $a_1\ b_1$ zweier verschiedener Punkte des oberen Randes des Steigerohres die Neigung φ desselben gegen den Horizont bestimmen konnte aus der Gleichung

$$\text{tang}\ \varphi = \frac{b_1 - b}{a_1 - a}$$

Es wurde dann der obere Rand und die Axe des Steigerohres als parallel angenommen.

1) Pogg. Ann. CV, S. 12 und Taf. I, Fig. 11 und 12.

Da die Verschiebung des Mikroskops nicht immer genau der durch das Steigerohr gelegten Vertikalebne parallel war, der obere Rand des Steigerohres also nicht an allen Stellen desselben gleich deutlich gesehen wurde, so kann man den Winkel φ etwa bis auf 1′ oder 2′ genau annehmen.

Der Durchmesser der Röhren wurde in den meisten Fällen nach der Gay-Lussac'schen Methode [1]) durch Wägen eines Quecksilberfadens von gemessener Länge bestimmt, zuweilen auch durch directe Messung mit dem Mikroskop und einem Glasmikrometer im Ocular desselben.

4.

Der ganze Apparat mufs sehr sorgfältig gereinigt seyn, eine Anforderung, die bei engen Glasröhren schwer zu erfüllen ist. Am besten habe ich folgende Methode gefunden. Mit einer Luftpumpe saugt man warmes Wasser durch die enge Glasröhre, so dafs keine Luftblase darin bleibt, und senkt nun die mit Wasser gefüllte Glasröhre in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Probierrohr, das natürlich länger seyn mufs, als die zu reinigende Glasröhre, damit diese ganz von der Schwefelsäure bedeckt ist. Das Probierrohr wird darauf in einem Dampfbad eine halbe Stunde oder länger auf 100° erwärmt. Die Schwefelsäure verdrängt das leichtere Wasser aus der capillaren Glasröhre, und löst alle Unreinigkeiten auf, besonders wenn man derselben etwas Salpetersäure zugesetzt hat. Nach dem Erkalten wird die Röhre mit destillirtem Wasser abgespült und so lange heifses destillirtes Wasser mit Hülfe der Luftpumpe hindurchgetrieben, bis man sicher seyn kann, dafs die Säure entfernt ist. Die Röhren werden dann unter destillirtem Wasser in langen Probierröhren aufgehoben, so dafs sie überall benetzt bleiben. Zugleich werden dadurch die letzten Spuren Säure, die noch an den Wänden haften, entfernt.

In den so gereinigten Röhren bewegt sich das Wasser mit grofser Leichtigkeit. Will man andere Flüssigkeiten als

1) Laplace, *mécan. céleste IV*, 4 *p.* 96.

Wasser untersuchen, so werden die Röhren mit Hülfe der Luftpumpe durch Durchsaugen warmer Luft getrocknet und mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, die dann gewöhnlich die Röhrenwand überall gleichförmig benetzt, besonders wenn sie einige Zeit in den Röhren gestanden hat.

Sollte der Meniskus der Flüssigkeit nicht gleichmäfsig scharf erscheinen, wenn man ihn in der Glasröhre bewegt, so ist dieselbe noch nicht ordentlich benetzt, und man mufs das eben beschriebene Reinigungsverfahren wiederholen.

Ein Uebelstand, auf den ich weiter unten noch zurückkommen werde, ist ferner, dafs selbst kaltes destillirtes Wasser das Glas auflöst, wenigstens die Sorten, die mir zu Gebote standen, und die ich, da das Glas gut isoliren mufste, zu den vorliegenden Versuchen anwenden konnte. Ueberhaupt sind jetzt Glasröhren, besonders Thermometerröhren, aus gut isolirendem Glase sehr schwer im Handel zu bekommen, und ich verdanke die von mir benutzten allein der Güte des Hrn. Dr. W. Brix, der sie zufällig von früherer Zeit her besafs, wo man noch Thermometerröhren aus isolirendem Glase anfertigte.

Dabei scheinen verschiedene Stellen des Glases verschieden leicht angegriffen zu werden, denn das Wasser der benetzten Röhrenwandung hat stets die Neigung sich an bestimmten Stellen anzusammeln, ohne dafs man diefs einer zufälligen Verengerung der Röhren an diesen Stellen zuschreiben könnte. Zeigt die Röhre nach längerem Gebrauche diese unregelmäfsige Benetzung, so mufs sie mit heifsem destillirtem Wasser oder selbst mit Säure frisch gereinigt werden.

5.

Um die Abhängigkeit der Ueberführung von dem Entladungsstrome der Leidener Batterie zu untersuchen wurden Leidener Flaschen von 130 Quadratzoll Belegung angewandt. Eine Lane'sche Maafsflasche von 50 Quadratzoll Belegung, deren Kugeln 0,5 Linien von einander abstanden, mafs die in der Batterie angehäufte Elektricitätsmenge. Die äufsere Belegung der Batterie wurde bei der

Entladung mit einem Kupferdrahte verbunden, der zu den Gasröhren des Hauses führte. Mit diesem Drahte war auch die äufsere Belegung der Maafsflasche und das Reibzeug resp. der Conductor der Elektrisirmaschine in Verbindung, je nachdem man positive oder negative Elektricität benutzen wollte. Mit Guttapercha bekleidete Kupferdrähte führten von der inneren und äufseren Belegung der Leidener Batterie zu den Platinelektroden des Ueberführungsapparates. Die Entladung wurde durch einen Fallapparat bewirkt, indem eine an einem isolirten Messingdrahte befestigte und um eine horizontale Axe drehbare Messingkugel, die mit der inneren Belegung der Batterie in Verbindung stand, durch Auslösen eines Stiftes auf eine andere mit der äufseren Belegung verbundene Messingkugel fiel.

Bei dem Fortrücken der Flüssigkeit unter dem Einflusse des Entladungsstromes der Leidener Batterie bemerkt man stets, dafs sich die Kuppe des Meniskus zuerst bewegt, dafs der Meniskus also beim Ansteigen flacher, beim Sinken gestreckter wird, indem die Flüssigkeit im Innern der Röhre leichter beweglich ist, als an der Wandung.

Die Bewegung ist nicht ganz gleichförmig, sondern bei ihrem Beginnen und gegen das Ende hin langsamer, so dafs es, besonders bei kleinen Steighöhen, oft schwer ist, die Dauer der Bewegung genau zu bestimmen. Es geschah diese Bestimmung übrigens mit einem 0″,4 schlagenden Chronometer.

6.

Man beobachtet bei destillirtem Wasser nun immer eine Fortführung im Sinne der positiven Elektricitätsströmung.

Die folgende Tafel giebt unter Δh die Steighöhe, d. h. also die parallel der Röhrenaxe beobachtete Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus im Steigerohr, bei einem Ueberführungsapparate, der seit 24^h mit destillirtem Wasser gefüllt war. Die Steighöhe ist in Scalentheilen des Glasmikrometers im Ocular des Beobachtungsmikroskopes ausgedrückt, von denen 22,9 einem Millimeter entsprechen. L und $2r$ bezeichnen Länge und Durchmesser des Ueberführungsroh-

res. In den mit t überschriebenen Columnen steht die Zeit in Sekunden, während welcher der Flüssigkeitsmeniskus sich vor- oder zurückbewegte, d. h. also die »Dauer des Steigens«. φ ist die Neigung des Steigerohres gegen den Horizont, *Temp.* die Temperatur des Apparates in Centesimalgraden, s die Anzahl der Leidener Flaschen, q die Anzahl der Funken der Maafsflasche. Bei den negativ gerechneten Steighöhen war die Batterie mit negativer Elektricität geladen und es stand die innere Belegung derselben, ebenso wie bei allen folgenden Versuchen, mit der dem constanten Niveau näher gelegenen Platinelektrode des Ueberführungsrohres in Verbindung.

$2r = 0^{mm},9$ $L = 200^{mm}$ $\varphi = 5° 43',5$
$s = 3$ Temp. $= 16°,8$

q	Δh	t	Δh	t	Mittel Δh
60	48,77	2″,60	— 47,0	2″,73	47,885
40	34,52	2 ,65	— 32,15	2 ,67	33,335
30	23,95	2 ,63	— 22,23	2 ,51	23,090
20	14,29	2 ,63	— 14,82	2 ,40	14,555
10	7,48	2 ,42	— 7,32	2 ,47	7,400
5	4,13	2 ,37	— 3,50	2 ,10	3,815

In der Batterie war nach der Entladung kein Rückstand zu bemerken. Die angegebenen Werthe von Δh und t sind das Mittel aus 6 Bestimmungen. Man sieht aus ihnen, dafs bei derselben Oberfläche der Batterie *die Steighöhe proportional der in der Batterie angehäuften Elektricitätsmenge ist, und dafs die Dauer des Steigens trotz der sehr verschiedenen Steighöhe sehr nahe dieselbe bleibt.*

7.

Die Steighöhe hatte übrigens in den 24^h bedeutend abgenommen, während deren der Apparat ruhig mit destillirtem Wasser gestanden hatte. Gleich nach dem Füllen des Apparates erreichte das Wasser bei der Elektricitätsmenge $q = \pm 20$ in 6″ eine Steighöhe von etwa 91 Scalentheilen statt 14 Scalentheilen in 2″,5, so dafs also auch gleichzeitig die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit stieg, abgenommen hatte. Andere Elektricitätsmengen ergaben ähnliche

Resultate, und zwar war die Abnahme kurz nach dem Füllen des Apparates gröfser, als später.

Der Grund liegt meiner Meinung nach darin, dafs das Wasser das Glas der Röhre auflöst, das Wasser dadurch die Elektricität besser leitet, und nun weniger übergeführt wird, wie denn überhaupt durch Zusatz von Säuren oder Salzlösungen zum destillirten Wasser die Ueberführung bedeutend geschwächt wird, worauf ich später (§. 15) noch zurückkommen werde.

Diese Erhöhung der Leitungsfähigkeit des Wassers, die unter Umständen das 20fache des ursprünglichen Werthes in einem Tage erreichen kann, läfst sich auch mit dem galvanischen Strom einer Hydrokette nachweisen.

Leitet man den Strom einer 80gliedrigen Grove'schen Säule durch die Flüssigkeit im Ueberführungsrohre und einen Multiplicator von 12000 Windungen mit einem magnetischen Stahlspiegel und dämpfender Kupferhülse nach der Einrichtung von Wiedemann [1]), so ist die mit Fernrohr und Scala in der von Poggendorff [2]) angegebenen Weise beobachtete Ablenkung proportional der Stromintensität oder auch umgekehrt proportional dem Widerstande der Flüssigkeit, da gegen diesen der Widerstand des metallischen Theiles des Schliefsungsbogens vernachlässigt werden kann. Dabei zeigt sich dann, dafs besonders der Widerstand solcher Apparate abnimmt, die viel benutzt worden und bei denen bedeutende Quantitäten Elektricität durch die Flüssigkeit geflossen sind.

So beobachtete ich bei einem Ueberführungsrohre von $0^{mm},9$ Durchmesser, wenn dieses mit frischem destillirten Wasser gefüllt und eine Strecke von 100^{mm} Länge in der eben erwähnten Weise eingeschaltet wurde, die Stromintensität $J = 15$; nachdem dasselbe 24^{h} gestanden hatte und benutzt worden, war $J = 95$. Eine andere Strecke des Ueberführungsrohres desselben Ueberführungsapparates, durch welche mehr Elektricität geflossen war, die aber sonst die-

1) Pogg. Ann. LXXXIX, S. 504.
2) Pogg. Ann. VII, S. 121.

selben Dimensionen, wie die vorige hatte, ergab die Stromintensität $J = 134$, während kurz nach dem Einfüllen $J = 18$ gewesen war. Andere Versuche ergaben ähnliche Resultate.

Läfst man die Apparate 3 Tage und länger stehen, so wird der Widerstand auch nicht constant und es tritt die oben (§. 4) erwähnte unregelmäfsige Benetzung des Steigerohres ein.

Die Veränderung des Wassers zeigt sich aufser der Erhöhung der Leitungsfähigkeit auch daran, dafs das Wasser schwerer beweglich ist. Wenn man den Meniskus durch Blasen oder Saugen an dem Kautschuckschlauch aus seiner Ruhelage um eine bestimmte Gröfse entfernt, so kehrt er kurz nach dem Füllen des Apparates viel schneller in seine Ruhelage zurück, als wenn das Wasser längere Zeit in dem Apparate gestanden hat.

Als destillirtes Wasser, nachdem es etwa 36^h in einem Ueberführungsapparate gestanden hatte und durch dasselbe eine bedeutende Quantität Elektricität (700 der oben erwähnten Maafsflaschen) hindurchgeleitet worden war, in einer Platinschale im Wasserbade eingedampft wurde, so zeigte sich ein Rückstand, der beim Glühen der Platinschale nicht verschwand. Ursprünglich hatte sich beim Verdampfen des destillirten Wassers kein Rückstand gezeigt, so dafs also auch dieser Versuch für die Auflösung des Glases durch kaltes destillirtes Wasser spricht.

Ich bin deshalb trotz der gröfsten Mühe nicht im Stande gewesen mit frisch eingefülltem destillirten Wasser in gröfseren Versuchsreihen constante Zahlenwerthe zu erhalten, und auch die mitzutheilenden Messungen können aus den ebenerwähnten Gründen auf keine grofse Genauigkeit Anspruch machen, obwohl die Gesetze der Ueberführung für frisches Wasser und solches, das längere Zeit gestanden hat, dieselben sind. Nur ist bei ersterem der Widerstand und die fortführende Kraft unter sonst gleichen Verhältnissen gröfser.

Wenn auch bei den folgenden Messungen der Bequemlichkeit der Beobachtung wegen die Steighöhe selten 2^{mm} überschritten hat, so zeigten sich die erwähnten Unregel-

mäfsigkeiten doch in gleicher Weise, wenn dieselbe 10^{mm} und mehr betrug.

8.

Um zu sehen, welchen Einfluſs die Dichtigkeit der auf der Leidener Batterie angehäuften Elektricitätsmenge auf die Ueberführung ausübt, wurde die Steighöhe für eine bestimmte Quantität Elektricität beobachtet, während die Anzahl der Leidener Flaschen verändert wurde. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an destillirtem Wasser, das 30^h in dem Ueberführungsapparate gestanden hatte. Die in einer Horizontalreihe enthaltenen Werthe von Δh und t gehören Versuchen an, die unmittelbar nach einander angestellt wurden, um bei der Vergleichung derselben von der Aenderung der Leitungsfähigkeit des Wassers möglichst unabhängig zu seyn. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 5 Beobachtungen. q ist die auf der inneren Belegung der Batterie angehäufte positive oder negative Elektricitätsmenge. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben, wie oben (§. 6).

$2r = 0^{mm},5274 \quad L = 101^{mm} \quad \varphi = 8° 26'$

Temp. $= 17° 4.$

q	$s=5$		$s=4$		$s=3$		$s=2$		$s=1$	
	Δh	t	Δh	t	Δh	t	Δh	t	Δh	t
20	13,08	4",08	15,02	3",88	16,44	2",56	17,20	2",00	15,98	1",32
-20	- 13,64	4 ,00	- 15,74	3 ,76	- 18,72	3 ,28	- 20,86	2 ,08	- 23,40	1 ,76
10	8,30	4 ,48	7,78	4 ,08	9,4	2 ,88	9,92	2 ,48	10,26	1 ,08
-10	- 7,50	3 ,68	- 8,48	3 ,28	- 9,7	2 ,64	- 10,60	2 ,24	- 11,54	2 ,00
5	5,66	5 ,12	4,80	4 ,24	5,82	2 ,80	5,52	2 ,16	5,92	1 ,84
- 5	- 4,00	4 ,00	- 4,02	2 ,96	- 5,08	2 ,64	- 5,46	2 ,08	- 5,98	2 ,00

Man sieht aus diesen Versuchen, daſs *die Steighöhe unter sonst gleichen Umständen nahe unabhängig von der Anzahl der Flaschen ist, aus denen die Batterie besteht,* wenn auch nicht zu verkennen ist, daſs im allgemeinen mit gröſserer Dichtigkeit die Steighöhe zunimmt (vergl. §. 13). Dagegen nimmt die Dauer des Steigens ab, also die Geschwindigkeit des Steigens mit der Dichtigkeit der Elektricität auf der Leidener Batterie zu, ohne daſs sich jedoch eine einfache Rela-

tion zwischen diesen Gröfsen angeben liefse. Andere Versuche mit Röhren von anderen Dimensionen ergaben ähnliche Resultate.

9.

Zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Steighöhe von der Länge der von der Elektricität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke abhinge, benutzte ich Apparate, bei denen das Ueberführungsrohr gleich weit und in gleichen Abständen mit Platinelektroden versehen war. Der Entladungsstrom der Leidener Batterie durchfloſs die Flüssigkeitsstrecke zwischen der ersten und zweiten, zwischen der zweiten und dritten oder zwischen der ersten und dritten Platinelektrode. Die beobachteten Steighöhen sind in dem Folgenden entsprechend mit Δh_{12}, Δh_{23} oder Δh_{13} bezeichnet, wie denn alle Bezeichnungen, die sich auf die Strecke zwischen den Elektroden 1 und 2 beziehen, mit dem unteren Index 12 versehen sind; entsprechend sind die anderen Bezeichnungen.

Ging die Elektricität nicht durch die ganze Flüssigkeitsstrecke, so wurde in dem Schliefsungsbogen der Leidener Batterie aufserhalb des Ueberführungsapparates ein Glasrohr eingeschaltet, von denselben Dimensionen, wie die nicht von Elektricität durchflossene Strecke des Ueberführungsrohres, das auch mit diesem gleichzeitig mit destillirtem Wasser gefüllt worden war. Auf diese Weise blieb der Schliefsungsbogen der Leidener Batterie ungeändert, und man konnte annehmen, dafs die Entladung in derselben Weise stattfand, wenn auch das Wasser im Ueberführungsrohre schneller seine Leitungsfähigkeit änderte, als in der aufserhalb des Ueberführungsapparates als Widerstand eingeschalteten Wasserstrecke. Diese Methode erlaubte also die Ueberführung bei verschiedener Länge der durchflossenen Flüssigkeitsstrecke zu vergleichen, während die bewegte Wassermasse dieselbe war und auch der Meniskus im Steigerohr dieselbe Beschaffenheit hatte.

Die angegebenen Zahlen der folgenden Tafel sind das Mittel aus 6 Versuchen. Die in einer Horizontalreihe ent-

mäfsigkeiten doch in gleich… und mehr betrug.

…unmittelbar nach einander …Einfluſs der Aenderung der Leitungsfähigkeit des …Die Bezeichnungen sind …

Um zu … der Leiden… Ueberführ… stimmte … zahl d… Tafel … 30… in … g…

$2r_{23} = 1^{mm},888$ $\varphi = 50',3$
$L_{23} = 230^{mm}$ Temp. $= 16°,4$

h_1	Δh_{23}	t_{23}	Δh_{13}	t_{13}	$\Delta h_{12}+\Delta h_{23}$
		$s=3$.			
24,88	5″,30	44,00	6″,45	73,67	7″,73	68,88
60 / 28,33	4 ,08	— 31,72	4 ,25	— 60,58	7 ,90	— 59,95
60 / 13,00	4 ,07	27,70	6 ,00	44,74	7 ,44	40,70
40 / 17,98	4 ,33	— 24,57	4 ,93	— 40,80	5 ,93	— 42,55
40 / 6,08	4 ,24	8,6	4 ,4	13,47	5 ,37	15,68
20 / 10,5	4 ,27	— 11,27	4 ,13	— 20,09	5 ,93	— 21,77
20		$s=1$.			
20 / 6,53	2″,53	10,45	2″,33	21,10	4″,13	16,98
20 / — 12,02	2 ,60	— 14,28	2 ,60	— 24,30	3 ,67	— 26,30

Die letzte Columne enthält die Summe der in der entsprechenden Horizontalreihe enthaltenen Werthe von Δh_{12} und Δh_{23}. Man sieht, dafs diese sehr nahe $= \Delta h_{13}$ sind. Die Werthe von Δh_{12} sind etwas kleiner, die von Δh_{23} etwas gröfser als $\frac{1}{2}\Delta h_{13}$, da der dem Steigerohr näher gelegene Theil des Ueberführungsrohres etwas enger war, und in engeren Röhren, wie ich später (§. 10) zeigen werde, die Ueberführung bedeutend gröfser ist.

Die Flüssigkeit steigt aber mit gröfserer Geschwindigkeit, wenn die ganze Flüssigkeitsstrecke, als wenn nur die halbe Flüssigkeitsstrecke von der Elektricität durchflossen wird, denn man sieht, dafs für dieselbe Horizontalreihe $t_{12} + t_{23} > t_{13}$ ist.

Versuche mit Röhren von anderen Dimensionen ergaben ähnliche Resultate.

Daraus geht hervor, dafs die *Steighöhe unter sonst gleichen Umständen proportional der Länge der von der Elektricität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke ist.*

10.

Um zu sehen, wie die Ueberführung mit dem Radius des Ueberführungsrohres sich ändert, darf man nicht verschiedene Apparate mit verschiedenem Durchmesser des Ueberführungsrohres anwenden, denn abgesehen davon, dafs dann die bewegte Wassermasse eine andere gewesen wäre und das Wasser leicht verschiedene Leitungsfähigkeit in verschiedenen Apparaten gehabt hätte, würde auch der Durchmesser des Meniskus im Steigerohr von grofsem Einflufs auf die Beweglichkeit der Flüssigkeit in letzterem gewesen seyn.

Folgender Versuch zeigt diefs sehr deutlich. Ein Glasstäbchen, das sorgfältig gereinigt und benetzt war, wurde in das Steigerohr eines Ueberführungsapparates geschoben, so dafs der Querschnitt desselben ($2r = 0^{mm},9$) etwa um den sechsten Theil verengert wurde an der Stelle, wo sich der Meniskus befand. Das Ueberführungsrohr war ungeändert geblieben, und dennoch beobachtete ich nur die halbe Steighöhe wie ohne Stäbchen, obwohl man eigentlich eine gröfsere Steighöhe hätte erwarten sollen, wegen des kleineren Querschnitts des Steigerohres.

Ich habe deshalb Apparate angewandt, bei denen das Ueberführungsrohr aus 2 Theilen von gleicher Länge und verschiedenem Durchmesser bestand, während das Steigerohr denselben Durchmesser wie der engere Theil des Ueberführungsrohres hatte. Es wurden dabei immer 2 gleichzeitig gereinigte und gefüllte Apparate von denselben Dimensionen benutzt. Der eine derselben diente als Widerstand, indem abwechselnd der engere oder weitere Theil des Ueberführungsrohres desselben eingeschaltet wurde, so dafs der Schliefsungsbogen der Leidener Batterie ungeändert blieb, mochte die Elektricität den weiteren oder engeren Theil des Ueberführungsrohres des anderen durchfliessen.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Apparate, der frisch mit destillirtem Wasser gefüllt worden war. Die Zahlen einer Horizontalreihe wurden bei derselben Oberfläche der Batterie durch unmittelbar auf einander

folgende Versuche erhalten, sind also direct vergleichbar. Die angegebenen Werthe von Δh und t sind das Mittel aus 6 Beobachtungen, die Bezeichnungen dieselben wie früher (§. 6).

$2r_{12} = 0^{mm},8908$ $2r_{23} = 0^{mm},5492$ $\varphi = 11° 33'$
$L_{12} = 100^{mm}$ $L_{23} = 100^{mm}$ Temp. $= 19°,2$

	$s = 3$		$s = 1$	
q	Δh_{12}	Δh_{23}	Δh_{12}	Δh_{23}
10	3,50	50,52	5,12	67,67
—10	— 2,95	— 48,90	— 4,73	— 78,17
5	1,92	30,18	2,32	36,48
— 5	— 1,43	— 25,15	— 2,13	— 34,35

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs *die Steighöhen* und die übergeführten Flüssigkeitsmengen *sehr viel gröfser sind, wenn dieselbe Elektricitätsmenge durch Flüssigkeitssäulen von kleinerem Querschnitt strömt* unter sonst gleichen Verhältnissen, denn während sich die Querschnitte der beiden Theile des Ueberführungsrohres in dem erwähnten Apparate wie 2,765 verhalten, verhalten sich die beobachteten Steighöhen im Mittel umgekehrt wie 16,17.

Dabei scheint diefs letztere Verhältnifs unabhängig von der Quantität und Dichtigkeit der in der Batterie angehäuften Elektricität, sowie von der Leitungsfähigkeit des Wassers, denn ich erhielt, nachdem der Apparat 48^h gestanden hatte, nahe dasselbe Verhältnifs, nämlich

$$\frac{\Delta h_{23}}{\Delta h_{12}} = 15{,}407.$$

Beobachtungen an anderen Apparaten mit Ueberführungsröhren von anderen Dimensionen ergaben ähnliche Resultate.

11.

Um den Einfluſs der Gröfse der inneren Röhrenoberfläche auf die Ueberführung zu bestimmen wurden in den weiteren Theil der Ueberführungsröhren der beiden eben erwähnten Apparate 2 Glasstäbchen geschoben, so dafs hier eine Röhre mit ringförmigem Querschnitt (Fig. 4 Taf. VIII) entstand.

Die Glasröhren waren aus demselben Glase, wie die Ueberführungsröhren, vor der Glasbläserlampe gezogen und nahe cylindrisch, wie die directe Messung verschiedener Stellen ergab, indem sie mit einem Schraubenmikrometer unter einem Schieck'schen Mikroskop auf einem daran befestigten Meſstische meſsbar verschoben wurden.

Der mittlere Durchmesser der Glasstäbchen wurde aus ihrem Gewichte, dem specifischen Gewichte des Glases [1]) und der gemessenen Länge derselben abgeleitet. Die nach beiden Methoden gefundenen Werthe der Durchmesser stimmten genügend überein.

Der Entladungsstrom der Leidener Batterie wurde gleichzeitig durch den ringförmigen Theil des Ueberführungsrohres des einen Apparates und durch den cylindrischen Theil des Ueberführungsrohres des anderen Apparates geleitet, um den Schliefsungsbogen ungeändert zu lassen. Der eine Apparat wurde nur als Widerstand benutzt.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen für destillirtes Wasser, das frisch eingefüllt worden war. Die Steighöhen sind in Scalentheilen des Glasmikrometers ausgedrückt, von denen 8,78 einem Millimeter entsprechen, da bei diesen Versuchen eine schwächere Vergröfserung, als gewöhnlich, angewendet wurde. 2ϱ ist der Durchmesser des Glasstäbchens. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6). Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 5 Beobachtungen und gehören die Werthe einer Horizontalreihe unmittelbar auf einanderfolgenden Versuchen an.

1) Das specifische Gewicht des Glases der Ueberführungsröhren war 2,521. Zog man aus diesem Glase Glasstäbchen, so zeigten diese ein gröfseres specifisches Gewicht. Die Zunahme war um so gröfser, je dünner die Stäbchen waren. Vielleicht ist der Grund einfach darin zu suchen, dafs Alkali sich in der Flamme der Glasbläserlampe verflüchtigt hatte. Das specifische Gewicht des Glasstäbchens, auf das sich die folgenden Beobachtungen beziehen, war 2,558; bei einem anderen von 0,17^{mm} Durchmesser sogar 2,685.

$2r_{12} = 0^{mm},8772$ $2r_{23} = 0^{mm},5274$ $\varphi = 4^{0}\ 27',1$
$2\varrho = 0^{mm},7272$
$L_{12} = 101^{mm}$ $L_{23} = 101^{mm}$ Temp. $= 16^{0},9$

q	Δh_{12}	t_{12}	Δh_{23}	t_{23}
		$s = 3.$		
20	48,62	20″,64	1,72	18″,64
—20	—50,60	18 ,00	— 1,92	18 ,48
10	21,34	17 ,05	0,64	17 ,36
—10	—23,32	17 ,76	— 0,80	16
		$s = 1.$		
20	46,48	8″,92	1,76	9″
—20	—48,84	8 ,16	— 1,86	8 ,72

Bezeichnet man mit $q_{1,2}$ und $q_{2,3}$ den Querschnitt des Ueberführungsrohres zwischen den Elektroden 1 und 2 und den Elektroden 2 und 3, so folgt aus obigen Angaben $\frac{q_{12}}{q_{23}} = 0{,}865$, so dafs also beide Röhrentheile bei gleicher Länge nicht bedeutend verschiedenen Querschnitt besafsen. Die Ueberführung in dem Rohr mit ringförmigem Querschnitt ist jedoch 30 Mal gröfser als die in dem anderen Rohr. Die Dauer des Steigens für die Ueberführung in diesem letzteren läfst sich jedoch wegen der geringen Steighöhe nicht genau bestimmen.

Andere Versuchsreihen ergaben ähnliche Resultate. Man sieht daraus, dafs *mit der Gröfse der Oberfläche der Röhrenwandung die Ueberführung bedeutend zunimmt.*

12.

Schaltet man aufser dem Ueberführungsapparate noch andere Widerstände in den Schliefsungsbogen der Leidener Batterie ein, so wird dadurch die Entladungszeit vergröfsert und die Steighöhe verkleinert, indem jetzt ein gröfserer Theil der fortgeführten Wassermasse durch die Schwerkraft wieder zurückgeführt wird.

Die folgenden Beobachtungen wurden an einem mit destillirtem Wasser gefüllten Apparate angestellt, wenn in den Schliefsungsbogen der Leidener Batterie nach und nach mit destillirtem Wasser gefüllte Röhren von denselben Dimensionen, wie das Ueberführungsrohr, eingeschaltet wurden,

und die Elektricität also, wenn man den metallischen Theil des Schliefsungsbogens vernachläfsigt, entweder den nothwendigen Widerstand oder das doppelte, dreifache, vierfache desselben zu überwinden hatte.

Wegen der Veränderlichkeit der Leitungsfähigkeit des Wassers wurden aber aufserdem mit einem Spiegelmultiplicator und einem constanten Strom in der oben (§. 7) erwähnten Weise die Widerstände W_1 W_2 W_3 der eingeschalteten Flüssigkeitsstrecken bestimmt und mit dem Widerstande W der Wassersäule im Ueberführungsrohre verglichen.

In der folgenden Tabelle sind über den die Steighöhe gebenden Columnen die Widerstände angegeben, welche der Entladungsstrom der Leidener Batterie aufser dem metallischen Theile der Leitung zu überwinden hatte. Die unmittelbar darunter stehenden Zahlen geben den Widerstand der sämmtlichen in den Schliefsungsbogen eingeschalteten Wassersäulen, den der Wassersäule im Ueberführungsrohre $= 1$ gesetzt.

Die Steighöhen Δh sind wieder in Scalentheilen des Glasmikrometers ausgedrückt, von denen 22,9 einem Millimeter entsprechen, die Zeit des Steigens t in Sekunden. Die angegebenen Werthe sind das Mittel aus 6 Beobachtungen. Die Angaben einer Horizontalreihe gehören Versuchen an, die unmittelbar auf einander folgten. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6).

$2r = 0^{mm},9$ $L = 100^{mm}$ $\varphi = 5° 43',5$ Temp. $= 16°,5$

	$W = 1$		$W + W_1 = 2,435$		$W + W_1 + W_2 = 5,263$		$W + W_1 + W_2 + W_3 = 18,263$	
q	Δh	t	Δh	t	Δt	t	Δh	t
				$s = 3.$				
60	23,67	1″,43	21,53	3″,6	14,87	4″,8	11,87	7″,67
-60	- 18,78	1 ,73	-17,18	2 ,93	-14,80	5 ,0	-11,83	7 ,33
20	5,71	1 ,57	4,77	2 ,43	4,28	4 ,40	2,68	9 ,47
-20	- 6,12	1 ,52	- 5,52	2 ,25	- 3,75	4 ,47	- 2,55	7 ,87
				$s = 1$				
20	4,30	1″,10	4,72	2″,07	4,20	2″,17	3,68	5″,0
-20	- 5,15	0 ,8	- 4,67	1 ,00	- 4,32	1 ,43	- 3,22	4 ,87

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs *die Steighöhe und die Geschwindigkeit des Steigens mit wachsendem Widerstande des Schliefsungsbogens abnehmen*, besonders bei geringerer Dichtigkeit der Elektricität auf der innern Belegung der Leidener Batterie. Die Abnahme der Steighöhe ist jedoch bei geringen Widerständen [1]) nur unbedeutend, während die Dauer des Steigens schon beträchtlich vergröfsert wird.

13.

Bei allen bisher erwähnten Versuchen war die Batterie entweder vollständig entladen nach Ablauf der Zeit, während welcher die Flüssigkeit gestiegen war, oder es fand sich nur noch eine unbedeutende Elektricitätsmenge auf der inneren Belegung derselben.

Vergröfsert man aber den Widerstand des Schliefsungsbogens durch Einschaltung noch gröfserer Widerstände, so wird die Entladungszeit so vergröfsert, dafs sich nach dem Aufhören des Steigens noch Elektricität auf der inneren Belegung der Leidener Batterie vorfindet, und dieser Rückstand kann unter Umständen sehr beträchtlich seyn. Natür-

1) In einer früheren Mittheilung über den vorliegenden Gegenstand (Monatsberichte der Berl. Acad. 1861, S. 8) habe ich bei Ableitung des Gesetzes, dafs die Ueberführung mit der Länge des Ueberführungsrohres zunimmt, angenommen, dafs das Einschalten einer Wassersäule von den erwähnten Dimensionen die Ueberführung nicht änderte, indem ich durch Mangel an passenden isolirenden Glasröhren verhindert war, die oben (§. 9) erwähnte strengere Methode anzuwenden. Ich war damals noch nicht mit der Aenderung der Ueberführung durch Auflösung des Glases bekannt, und hatte, um constante Resultate zu erhalten, immer Wasser angewandt, das längere Zeit gestanden hatte. Bei vorläufigen Versuchen hatte sich die Steighöhe so wenig geändert, wenn noch andere Wassersäulen aufser derjenigen des Ueberführungsapparates in den Schliefsungsbogen der Leidener Batterie eingeschaltet wurden, dafs ich diese Aenderungen auf Beobachtungsfehler schieben mufste, und also wohl berechtigt war den Einfluſs des veränderten Widerstandes des Schliefsungsbogens zu vernachlässigen. Die Resultate jener Versuche sind auch genau dieselben, wie die nach der strengeren Methode erhaltenen. Ueberhaupt mufste die Auffassung der in jener Mittheilung enthaltenen Versuche naturgemäfs modificirt werden, sobald dabei Erscheinungen mitberücksichtigt werden mufsten, die mir damals theilweise noch nicht bekannt waren.

lich zeigt sich dann eine noch gröfsere Abnahme der Steighöhe und der Geschwindigkeit des Steigens.

Alkohol hat eine Leitungsfähigkeit, die kleiner als die des destillirten Wassers ist und sich auch weniger durch Stehen der Flüssigkeit in den Glasröhren ändert. Deshalb sind mit Alkohol gefüllte Thermometerröhren sehr geeignet für grofse Widerstände. Als ein Thermometerrohr von $0^{mm},51$ Durchmesser und 400^{mm} oder 800^{mm} Länge in den Schliefsungsbogen der Leidener Batterie eingeschaltet wurde, sank die Steighöhe an einem Ueberführungsapparate von nahe denselben Dimensionen, wie der im vorigen Paragraphen erwähnte, von 41,3 auf 6 oder 3,4 Scalentheile und es dauerte mehrere Minuten, ehe die Batterie entladen war.

Daraus folgt, dafs wenn man die Flüssigkeitsstrecke verlängert, welche die Elektricität in dem Ueberführungsrohre zu durchlaufen hat, und ihr einen kleineren Querschnitt giebt, die Entladungszeit vergröfsert wird und dadurch die Steighöhe verkleinert werden kann. Dieſs tritt um so deutlicher hervor, je schlechter das angewandte Wasser die Elektricität leitet, je reiner es also ist.

Man kann daher durch Verlängern und Verengern des Ueberführungsrohres die Steighöhe nicht beliebig vergröfsern. Die Entladungszeit ist kürzer, wenn die Dichtigkeit der Elektricität auf der Batterie gröfser ist, und es wird also die Dichtigkeit von grofsem Einfluſs auf die Steighöhe seyn, wenn sich im Schliefsungsbogen grofse Widerstände befinden. Die Versuche bestätigen dieſs vollständig.

Es verhält sich mit der Fortführung des Wassers ähnlich, wie mit der Ablenkung der Magnetnadel durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie[1]), wo die Ablenkung auch bei mäfsigen Widerständen unabhängig von der Entladungszeit bleibt, so bald diese sehr klein gegen die Schwingungsdauer der Nadel ist, und die Nadel während der ganzen Entladungszeit sich also sehr wenig aus ihrer Ruhelage entfernt hat.

Auch bei der Ueberführung durch den Entladungsstrom

1) W. Weber, Elektrodyn. Maafsbestimmungen 1846, S. 85.

der Leidener Batterie wird, wenn die Entladungszeit kurz gegen die Dauer des Steigens ist, so dafs innerhalb derselben keine oder doch nur sehr wenig Flüssigkeit vermöge der Schwerkraft zurückfliessen kann, die Steighöhe blofs abhängig seyn von der Quantität Elektricität, die durch das Ueberführungsrohr fliefst und unabhängig von der Dichtigkeit der Elektricität auf der Leidener Batterie.

Die oben (§. 8) angeführten Versuche zeigten, dafs die Entladungszeit bei den angewandten Apparaten wegen des grofsen Widerstandes der Flüssigkeit im Ueberführungsrohre noch nicht kurz genug war, denn es läfst sich noch ein Einflufs der Dichtigkeit der auf der Batterie angesammelten Elektricität auf die Steighöhe erkennen.

Ich will hierbei bemerken, dafs unter Umständen auch Fälle eintreten können, wo mit wachsender Dichtigkeit der Elektricität auf der Oberfläche der Leidener Batterie die Steighöhe abnimmt statt zuzunehmen. Ich schaltete in den Schliefsungsbogen der Leidener Batterie aufser einem Apparate, dessen mit destillirtem Wasser gefülltes Ueberführungsrohr von 100^{mm} Länge und $0^{mm},9$ Durchmesser schon längere Zeit benutzt worden war, noch eine Luftstrecke von $0^{mm},5$ Länge zwischen 2 Nähnadelspitzen ein. Die Steighöhe betrug bei der Elektricitätsmenge 10 in 3 Flaschen 7,4 Scalentheile, und bei derselben Elektricitätsmenge und 1 Flasche nur 4,7 sc. Ohne eingeschaltete Luftstrecke war kein so bedeutender Unterschied zu bemerken, obwohl auch hier bei 3 Leidener Flaschen $\Delta h = 8$ sc und bei 1 Leidener Flasche $\Delta h = 6{,}7$ sc gefunden wurde. Die Versuche wurden mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt, und es rührten diese Verschiedenheiten in der Steighöhe auch nicht von einer Aenderung der Leitungsfähigkeit des Wassers her, da ich abwechselnd 3 und 1 Leidener Flasche anwandte.

Der Grund dieser Erscheinung scheint mir vielmehr darin zu liegen, dafs sich mit der Dichtigkeit der Elektricität auf der inneren Belegung der Leidener Batterie auch die Natur des Entladungsstromes geändert hatte, und das verschiedene

Ansehen des Funkens an der kleinen 0mm,5 langen Luftstrecke bestätigte diese Vermuthung.

Auch schien es mir, nach dem Funken zwischen den Kugeln des Fallapparats zu urtheilen, durch welchen die Leidener Batterie entladen wurde, als ob öfter Entladungen aufgetreten wären, die Paalzow [1]) mit dem Namen alternirende bezeichnet, selbst wenn der Schliefsungsbogen nur aus den nothwendigen Metalldrähten und dem Ueberführungsrohre bestand.

Es ist leicht möglich, dafs ein Theil der Unregelmäfsigkeiten, die ich in der Ueberführung unter scheinbar denselben Verhältnissen beobachtet habe, seinen Grund in den eben erwähnten verschiedenen Arten des Entladungsstroms der Leidener Batterie findet.

Man würde darüber mit der von Paalzow [2]) angegebenen Methode entscheiden können, wenn man aufser dem Ueberführungsapparate noch eine mit verdünnten Gasen gefüllte Röhre in den Schliefsungskreis der Leidener Batterie einschaltete, jedoch tritt dann wieder die Schwierigkeit auf solche Röhren von constantem Widerstand herzustellen, so dafs es immer fraglich bleibt, ob dieser Weg zu befriedigenden Resultaten führen wird.

14.

Reiner Alkohol (No. 1) war aus käuflichem absoluten Alkohol durch Destillation über gebranntem Kalk dargestellt worden, und hatte bei 19° C. ein specifisches Gewicht von 0,795 verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Dieser Alkohol (No. 1), den ich der Güte des Hrn. Dr. Stahlschmidt verdankte, wurde durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie in derselben Richtung wie Wasser fortgeführt. Ebenso verhielt sich Alkohol (No. 2) von specif. Gewicht 0,83, wie man ihn zur Darstellung wohlriechender Wasser benutzt, der also auch keine fremden Bestandtheile aufser Wasser enthalten haben wird. Die Ueberführung findet bei diesen Flüssigkeiten also eben-

1) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 585.
2) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 572.

falls im Sinne der positiven Elektricitätsströmung statt, jedoch sind wegen des gröfseren Leitungswiderstandes die Steighöhe und die Dauer des Steigens meist gröfser unter sonst gleichen Verhältnissen. Die Gesetze, nach denen diefs geschieht, sind dieselben wie bei destillirtem Wasser, wie ich mich durch mehrfache Versuchsreihen überzeugt habe.

Die erhaltenen Zahlen mögen der Raumersparnifs wegen unangeführt bleiben. Sie ergeben jedoch auch Aenderungen in der Ueberführung, wenn die Flüssigkeit längere Zeit in den Röhren gestanden hat, obwohl diese Aenderungen nicht so grofs und schnell sind, wie bei Wasser. Zum Theil liegen sie wohl in der Anziehung, die der Alkohol auf den Wasserdampf der Luft ausübt, vielleicht aber auch in einer Auflösung des Glases oder darin, dafs der Alkohol in der Nähe der Röhrenwandung eine andere Concentration hat, als in der Mitte der Röhre. Die letztere Ansicht würde durch die von Wagenmann [1]) und mir [2]) beobachtete Erscheinung eine Stütze finden, dafs, wenn man Alkohol durch Sand oder gebrannten Thon gehen läfst, der abfliefsende Alkohol einen geringeren Wassergehalt, wie der ursprüngliche, zeigt.

15.

Durch Zusatz von Säuren oder Salzen zum destillirten Wasser wird die Steighöhe bedeutend vermindert, und dabei steigt die Flüssigkeit meist so schnell, dafs man die Dauer des Steigens nicht mehr bestimmen kann.

Folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Apparate, der nach und nach mit Kochsalzlösung von steigender Concentration gefüllt wurde. Ueber den einzelnen Columnen steht die Menge m reines Kochsalz, die in 100^{gr} der Flüssigkeit enthalten war, sowie die Leitungsfähigkeit k der Flüssigkeit, wenn die des destillirten Wassers $= 1$ gesetzt wird. Die letzteren Zahlen wurden in der oben (§. 7) angegebenen Weise bestimmt mit einer 80gliedrigen Grove'schen Säule und einem Multiplicator von 10080 Win-

1) Pogg. Ann. Bd. 24, S. 600.
2) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 60.

lungen und astatischer Nadel mit Spiegelablesung [1]). Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6).

$2r = 0^{mm},9$ $\varphi = 5° 5'$
$L = 200^{mm}$ Temp. $= 15°$

$s = 2$	$m = 0$	$m = 0^{gr},01$	$m = 0^{gr},02$
	$k = 1$	$k = 6,76$	$k = 10,21$
q	Δh	Δh	Δh
40	(70)	3,4	1,15
−40		−3,4	−1,0
20	(35)	1,6	0,45
−20		−1,4	−0,55

Die eingeklammerten Steighöhen für reines Wasser sind aus der Steighöhe für $q = \pm 10$ abgeleitet. Bei einem Gehalte von 0,1 Proc. Kochsalz und $k = 58,7$ war keine Ueberführung mehr zu beobachten.

Mit demselben Apparate und Lösungen von Kupfervitriol erhielt ich folgende Resultate, wo m wieder die in 100^{gr} der Flüssigkeit enthaltene Menge wasserfreien Salzes bezeichnet.

$s = 2$	$m = 0^{gr},005$	$m = 0^{gr},01$
	$k = 2,3$	$k = 3,7$
q	Δh	Δh
40	7	1,7
−40	−6,3	−2,6
20	2,9	1,1
−20	−2,8	−1,3

Bei einem Gehalte von 0,1 Proc. wasserfreien Kupfervitriols und $k = 39,1$ war keine Ueberführung mehr zu beobachten.

Es mögen hier auch noch die Beobachtungen an demselben Apparate für verdünnte Schwefelsäure folgen, wo m den Procentgehalt der Flüssigkeit an wasserfreier Säure bezeichnet.

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 19.

$s = 2$ q	$m = 0{,}002$ $k = 3$ Δh	$m = 0{,}004$ $k = 7{,}6$ Δh	$m = 0{,}016$ $k = 28{,}6$ Δh
40	29,25	15,4	2,3
−40	−30,2	−15,3	−2,2
20	12,6	8	1
−20	−15,3	− 8	−1,1
10	5	3,6	0,6
−10	− 5,6	− 3,7	−0,5

Bei einem Gehalte von 0,04 Proc. wasserfreier Säure und $k = 146$ war keine Ueberführung mehr zu bemerken.

Alle diese Zahlen können auf keine grofse Genauigkeit Anspruch machen, weil man die Reibung und die Beschaffenheit des angewandten destillirten Wassers nicht als dieselbe in allen Versuchen annehmen kann.

Man sieht jedoch, wie *mit der Zunahme des Salzgehaltes die Steighöhen und der specifische Leitungswiderstand der Flüssigkeit abnehmen.*

Wenn keine Ueberführung mehr stattfindet, so beobachtet man ein Steigen oder besser Zucken des Flüssigkeitsmeniskus um 0,2 Scalentheile, die Leidener Batterie mag mit positiver oder negativer Elektricität geladen seyn.

Durch Zusatz von Kalihydrat zu reinem Alkohol wird ebenfalls die Ueberführung schwächer und bei noch gröfserem Zusatz hört sie ganz auf, während die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit zunimmt.

16.

Mit einem empfindlichen Multiplicator untersucht zeigten die in das destillirte Wasser tauchenden Platindrähte einen schwachen Polarisationsstrom, ohne dafs man aber im Stande wäre, selbst nach längerem Gebrauche des Apparates, Gasblasen zu entdecken. Die Quantitäten Elektricität, die im Laufe verschiedener Versuchsreihen durch einen Apparat gehen, sind aber so grofs, dafs man wohl sichtbare Gasblasen hätte erwarten dürfen. Ich bin deshalb zu glauben geneigt, dafs ein Theil der Elektricität zur Elektrolyse des Wassers verwandt wird, wie es der Polarisationsstrom an-

deutet, ein anderer Theil dagegen von der Flüssigkeitssäule, wie von einem Metalldrahte, geleitet wird.

Im Dunklen war an den Platindrähten keine Lichterscheinung bemerkbar. Bei kürzeren Flüssigkeitsstrecken erscheinen Gasblasen an den Platinelektroden. Sind die durchlaufenen Flüssigkeitsstrecken sehr kurz und dünn, so scheiden sich in dem Wasserfaden selbst Gasblasen ab, die wohl von absorbirter Luft herrühren, da sie bei längerem Stehen oft verschwinden.

Wasser und Alkohol bewegen sich übrigens auch im Sinne der positiven Elektricitätsströmung, wenn man statt den Strom der Leidener Batterie hindurchgehen zu lassen, den Conductor und das Reibzeug der Elektrisirmaschine mit den Platinelektroden des Ueberführungsrohres in Verbindung setzt und die Scheibe der Maschine dreht. Man kann mit diesem »Strom der Elektrisirmaschine«, wie er in der Folge heifsen mag, leicht eine Verschiebung von mehreren Millimetern hervorbringen, die also dem unbewaffneten Auge leicht sichtbar ist.

Die Steighöhe blieb dieselbe, mochte die Flüssigkeit in dem Gefäfse mit constantem Niveau bei einem Ueberführungsrohre von $0^{mm},9$ Durchmesser und 100^{mm} oder 200^{mm} Länge nur eben mit der Spitze eines dünnen Platindrahtes in Berührung stehen, oder in die Flüssigkeit eine Spirale aus Platinblech so tief, wie möglich, eingetaucht werden. Auch war kein bemerkenswerther Unterschied vorhanden, mochte die Leidener Batterie positiv oder negativ geladen seyn. Im allgemeinen giebt die sinkende Flüssigkeit leicht etwas gröfsere Werthe für Δh, da das Steigerohr schwer benetzt zu erhalten ist.

17.

Man kann nun die Ueberführung des Wassers und Alkohols in den oben (§. 3) beschriebenen Ueberführungsapparaten auch mit constanten galvanischen Strömen zeigen, wenn man hinreichend grofse elektromotorische Kräfte anwendet. Ich war durch die Güte des Hrn. Prof. E. du Bois-Reymond in den Stand gesetzt, 80 Grove'sche

Elemente anwenden zu können. Läfst man den Strom dieser Säule durch einen Ueberführungsapparat von der §. 3 beschriebenen Einrichtung gehen, so beobachtet man eine Bewegung der Flüssigkeit im Sinne des positiven Stromes, und es nimmt nach einiger Zeit der Meniskus derselben im Steigerohr einen bestimmten Stand ein.

Der elektrische Strom wurde gleichzeitig durch den Ueberführungsapparat und einen sehr empfindlichen Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung geleitet, so dafs man die Stromstärke bestimmen konnte, die in den meisten Fällen von der Ordnung des Nervenstromes war oder noch geringer. Dieselbe blieb für dieselbe Anzahl Grove'scher Elemente nahe constant, da die Polarisation der Platinelektroden im ungünstigsten Falle (bei geringer Anzahl der Elemente und langer Dauer des Stromes) ein paar Scalentheile betrug wegen der grofsen elektromotorischen Kräfte, welche den Strom erzeugten.

Um zu sehen, in welcher Weise die Ueberführung von der Stromstärke abhinge, wurde dieselbe dadurch verändert, dafs bald 80 bald 40 Grove'sche Elemente angewandt wurden.

Die folgenden Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6 u. 9), nur ist jetzt unter der Steighöhe Δh die constante Stellung des Flüssigkeitsmeniskus zu verstehen über oder unter seiner Ruhelage. Die vertikale Höhe, um welche derselbe gestiegen oder gesunken ist, wird also durch $\Delta h \sin \varphi$ gemessen, und die Elektricität führt ebensoviel Flüssigkeit durch das Ueberführungsrohr, wie der Druck einer Flüssigkeitssäule von der Höhe $\Delta h \sin \varphi$ vermöge der Schwerkraft.

Bezeichnet man mit J die Stromintensität in abgelesenen Scalentheilen, so beobachtete ich bei einem mit destillirtem Wasser gefüllten Apparate mit 3 Platinelektroden und einem Ueberführungsrohre von überall gleichem Caliber folgende Steighöhen Δh_{13} und Δh_{28}, je nachdem der Strom durch die ganze Flüssigkeitssäule zwischen den Elektroden p_1 und

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an verschiedenen Ueberführungsröhren und destillirtem Wasser. Die erste Columne enthält die Nummer der Beobachtung, die zweite unter L die Länge der von der Elektricität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke, die dritte und vierte unter $2r$ und $2R$ den Durchmesser des Ueberführungs- und Steigerohres. φ ist die Neigung des Steigerohres gegen den Horizont, *Temp.* die Temperatur des Apparates in Centesimalgraden, n die Anzahl der angewandten Grove'schen Elemente, J die am Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung gemessene Stromintensität in Scalentheilen und Δh die beobachtete Steighöhe in Scalentheilen des Glasmikrometers, von denen 22,9 einem Millimeter entsprechen.

Die angegebenen Werthe von Δh sind das Mittel aus wenigstens 12 Versuchen, 6 positiven und 6 negativen Werthen von Δh. Die Beobachtungen No. 3 und 7, sowie No. 8 und 9 wurden an denselben Apparaten angestellt. Das Glas der Ueberführungsröhren war bei den Beobachtungen No. 7, 8 und 9 etwas anders und schwerer schmelzbar, als bei den übrigen.

No.	L	$2r$	$2R$	φ	Temp	n	J	Δh	b
	mm	mm	mm					sc	mm
1	96	0,376	0,376	9° 6',5	17°,9	81	4,54	20,15	0,00006066
2	»	»	»	8 52 ,8	16 ,3	78	2,5	19,508	0,00005947
3	»	»	»	8 49 ,7	15	78	10,65	18,075	0,00005546
4	100	0,897	0,897	4 26 ,5	15 ,8	78	15,4	7,335	0,00006398
5	»	»	»	5 14	16 ,5	78	19,4	5,850	0,00006011
6	»	»	»	5 26 ,5	14 ,1	80	20,6	5,875	0,00005969
7	305	1,775	0,376	8 49 ,7	15	78	47,1	0,940	0,00006443
8	230	1,888	1,888	2 38 ,5	16	78	37,7	2,385	0,00005486
9	230	1,990	1,888	2 38 ,5	16	78	32,9	2,310	0,00005901
								Mittel	0,00005974

Nimmt man an, dafs die Steighöhe umgekehrt proportional mit dem Quadrat des Radius der Ueberführungsröhren ist bei derselben elektromotorischen Kraft, so hat man also die vertikale Höhe b, um welche die elektromotorische Kraft eines Grove'schen Elementes in Röhren von 1^{mm} Radius das Wasser hebt, wenn man die erwähnten

zu, so dafs man im Mittel etwa $b = 0^{mm},000061$ für destillirtes Wasser und Glasröhren annehmen kann.

19.

Die Steighöhe wurde nun auch in Apparaten mit Ueberführungsröhren von ringförmigem Querschnitte bestimmt, indem, wie früher bei den Versuchen mit dem Entladungsstrome der Leidener Batterie, Glasstäbchen von gemessenen Dimensionen in das Ueberführungsrohr eingeschoben wurden.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an Apparaten, die frisch mit destillirtem Wasser gefüllt worden waren. 2ϱ ist der Durchmesser des Glasstäbchens. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie in §. 18. Die mit einem * versehenen Werthe von Δh sind nicht direct abgelesen, sondern durch Division mit $\cos\varphi$ aus der horizontalen Verschiebung des Kathetometerschlittens abgeleitet, welche nöthig war, um den Meniskus in seiner höchsten und tiefsten Stellung an derselben Stelle des Gesichtsfeldes des Beobachtungsmikroskopes zu sehen. Die Steighöhe war in diesen Fällen nämlich so grofs, dafs man nicht mehr beide Stellungen des Meniskus gleichzeitig übersehen konnte.

No.	L	$2r$	2ϱ	$2R$	φ	Temp.	n	J	Δh	b
	mm								sc	mm
1	116	0,799	0,341	0,799	2° 24′,4	15°,8	78	7,1	23,75	0,00007254
2	»	»	0	»	»	»	»	11,7	15	0,00005620
3	100	0,897	0,341	0,897	5 14′	16°,5	78	14,9	9,957	0,00008748
4	»	»	0	»	»	»	»	19,4	5,850	0,00006011
5	100	0,897	0,651	0,897	5 7′,1	18°,5	77	6,68	57,37*	0,00002645
6	»	»	0	»	»	»	»	21,50	5,490	0,00005590
7	100	0,897	0,727	0,897	5 25′,9	8°	77	46,42	70,41*	0,00002606
	»	»	0	»	»	»	»	93,62	5,520	0,00005961

In der letzten Columne steht unter b die Höhe in Millimetern angegeben, bis zu welcher das Wasser in einer Röhre von 1^{mm} Radius steigen würde, wenn sich die Steighöhen umgekehrt wie die Quadrate der Röhrenradien verhielten. Bei den Röhren mit ringförmigem Querschnitt ist dabei dieser Werth von b berechnet für ein Rohr von gleichem, aber kreisförmigem, Querschnitt.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen für frisch eingefülltes Wasser. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie in §. 18, die angegebenen Werthe von Δh das Mittel aus 12 Versuchen.

No.	L	$2r$	φ	Temp.	n	J	Δh	b
	mm	mm					sc	mm
1	79	0,457	7° 50′	16°,4	81	11,01	21,58	0,00008285
2	100	0,897	6 23	17 ,1	81	26,95	6,27	0,00007561
							Mittel	0,00007923

Man sieht daraus, dafs *die Ueberführung des Wassers in Schellackröhren gröfser, als in Glasröhren ist.*

Es ist mir nicht gelungen Glasröhren in derselben Weise, wie mit Schellack, mit anderen Substanzen zu überziehen, so dafs ich ein Rohr von gleichmäfsigem Caliber erhalten hätte. Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst, den ich besonders gern angewandt hätte, hat den Uebelstand, dafs der Schwefel sich beim Verdampfen des Lösungsmittels immer in kleinen Krystallen an die Glaswand ansetzt.

Es mag deshalb noch folgender Versuch hier eine Stelle finden, wiewohl ich gestehe, dafs er nicht so beweisend wie der eben angeführte ist.

Ich überzog ein Ueberführungsrohr inwendig mit einer sehr dünnen Silberschicht nach dem Petitjean'schen Verfahren[1]), indem das sorgfältig gereinigte Glasrohr mit der kalten Versilberungsflüssigkeit gefüllt und mehrere Tage hindurch in horizontaler Lage sich selbst überlassen wurde. Die Silberschicht war nicht an allen Stellen gleich durchscheinend, so dafs also der Ueberzug nicht ganz gleichmäfsig war. Die an ihm haftende Flüssigkeit wurde durch Durchsaugen von destillirtem Wasser durch das Ueberführungsrohr mit Hülfe der Luftpumpe und längeres Verweilen desselben in destillirtem Wasser möglichst entfernt. Verband man die Platinelektroden dieses versilberten und getrockneten Ueberführungsrohres mit den Polen einer 80gliedrigen Grove'schen Säule und schaltete gleichzeitig einen

1) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 313.

nachdem er lufttrocken geworden mit dem unpräparirten zu gleicher Zeit in einer verschlossenen porösen Kapsel dem Verglühfeuer eines Porzellanofens aus, so dafs die ganze Oberfläche mit einer äufserst dünnen Platinschicht überzogen wurde, der Cylinder aber noch porös blieb. Dieselbe Operation wurde dann noch 2 Mal an beiden Cylindern wiederholt, so dafs der platinirte Thoncylinder gleichmäfsig grau erschien und ebenso porös war, wie der nicht platinirte, der sich übrigens sonst in denselben Verhältnissen befunden hatte. Der Platinüberzug war auf dem ganzen Thoncylinder so dünn vertheilt, dafs eine 80gliedrige Grove'sche Säule, durch den Thoncylinder und einen höchst empfindlichen Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung geschlossen, an dem Multiplicator eine Ablenkung von höchstens einem halben Scalentheil hervorbrachte, wenn überhaupt eine solche vorhanden war.

Ich kittete nun auf die Oeffnung des Thoncylinders eine mit einem vertikalen Glasrohre versehene Glasglocke, führte einen Platindraht luftdicht durch die Kittung zu einer innerhalb des Thoncylinders befindlichen Platinplatte und setzte den Thoncylinder in ein Glas mit einer zweiten Platinplatte. Ich erhielt so einen Apparat, wie ihn Wiedemann [1]) zur Feststellung der Gesetze der Fortführung von Flüssigkeiten durch Diaphragmen benutzt hat. Ebenso verfuhr ich mit dem platinirten Thoncylinder, und hatte also 2 Apparate von genau gleicher Beschaffenheit, abgesehen von der Natur der Oberfläche des porösen Diaphragma's.

Beide Apparate wurden mit destillirtem Wasser gefüllt, so dafs dieses in dem vertikalen Glasrohre beider gleich hoch über dem Niveau der Flüssigkeit aufserhalb des Thoncylinders stand. Der Flüssigkeitsmeniskus in dem Glasrohre sank dann bei beiden Apparaten in derselben Zeit um nahe dasselbe Stück, so dafs also wirklich beide Thoncylinder nahe dieselbe Porosität besafsen.

Liefs ich nun den Strom einer 80gliedrigen Grove'schen Säule gleichzeitig durch beide Apparate gehen, so

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 328.

No.	L	$2r$	$2R$	φ	Temp	n	J	Δk	b
	mm	mm	mm					sc	mm
1	96	0,376	0,376	4°48',5	15°,5	78	1	16,175	0,00002677
2	116	0,799	0,799	1 40 ,5	14 ,4	78	3,60	10,86	0,00002834
3	100	0,897	0,897	2 44 ,9	14 ,67	78	3,75	4,541	0,00002452
4	230	1,888	1,888	1 45 ,4	14 ,53	78	6,45	2,045	0,00003130
								Mittel	0,00002773

Man sieht, dafs auch hier die Steighöhe mit wachsendem Durchmesser der Ueberführungsröhren abnimmt, und zwar in den angeführten Beobachtungen nahe umgekehrt proportional dem Quadrate des Röhrenradius ist.

Bei einem weiteren Ueberführungsrohr und demselben Alkohol habe ich einmal einen kleineren Werth für b gefunden, möglicher Weise wegen einer zufälligen Verunreinigung des Alkohols.

Bei reinem absoluten Alkohol (No. 1 vergl. §. 14) war die Steighöhe, welche ein constanter Strom hervorbrachte, ebenfalls kleiner als bei destillirtem Wasser unter sonst gleichen Verhältnissen. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Apparate, dessen Ueberführungsrohr aus 2 Theilen von verschiedenem Durchmesser bestand.

No.	L	$2r$	$2R$	φ	Temp	n	J	Δk	b
1	101	0,527	0,527	4° 0',5	18°,4	80	1,69	12,865	0,00003416
2	100	0,877	»	»	»	80	4,93	4,65	0,00003414

Man sieht, dafs auch hier die Steighöhe umgekehrt proportional mit dem Quadrate des Röhrenradius ist.

Ob die Werthe der Ueberführungsconstante b für Wasser und Alkohol sich nur zufällig nahe wie die Capillaritätsconstanten dieser Flüssigkeiten verhalten, oder ob dem eine tiefere Ursache zu Grunde liegt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

23.

Ich habe ferner Versuche an einem Apparate angestellt, wo der constante Strom destillirtes Wasser durch einen von 2 ebenen Glasflächen begränzten Raum hindurchführte.

enthaltene Wassermenge direct durch Wägung bestimmt werden konnte, da durch den engen Spalt fast gar kein Wasser hindurchdrang.

Der ganze Apparat war übrigens, wie hier beiläufig bemerkt werden mag, nach der Angabe des Hrn. Prof. E. du Bois-Reymond ausgeführt worden, um zu sehen, ob eine dünne Flüssigkeitsschicht wirklich metallische Leitung zeigt, wie es v. Grotthufs[1]) angiebt.

Ich füllte nun den Apparat mit destillirtem Wasser, leitete den Strom einer Grove'schen Säule mit 2 Platindrähten zu der innerhalb und aufserhalb des Glascylinders befindlichen Flüssigkeit und beobachtete dann immer eine Ueberführung im Sinne des positiven Stromes durch den ringförmigen Spalt bei *F*.

Dabei wurde entweder der ganze ringförmige Spalt benutzt, oder ein Theil desselben verstopft durch Zwischenbringen einer dünnen Wachsschicht und Anpressen des Cylynders *C* gegen die Glasplatte *D*.

Die folgende Tafel giebt in Graden unter *O* die Breite des Spaltes bei *F*, auf welcher die Ueberführung stattfand, so dafs also 360° dem ganzen Spalt entsprechen würde. Unter *n* steht die Anzahl der angewandten Grove'schen Elemente, unter *J* die Stromintensität gemessen an einem Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung, unter *m* endlich die Flüssigkeitsmenge, welche in der Minute dem Innern des Cylinders durch den elektrischen Strom zugeführt wurde.

Der Spalt war so eng, dafs die Flüssigkeit in 7^h nur um 1^{mm} sank, wenn ihr Niveau innerhalb des Cylinders 10^{mm} höher als aufserhalb desselben stand. Man kann also die von der Schwere durch den ringförmigen Spalt hindurchgeführte Wassermenge vollständig vernachlässigen.

1) Th. v. Grotthufs, physisch chemische Forschungen. Nürnberg 1820 S. 70.

Säule durch 2 Platindrähte dem Wasser aufserhalb und innerhalb des Becherglases zugeführt. Das Becherglas wurde, um Verdampfung zu vermeiden, mit einem Uhrglase bedeckt.

Die an einem gleichzeitig eingeschalteten Multiplicator gemessene Stromintensität war sehr variabel und schwankte zwischen 35 und 60 Scalentheilen. Der Strom führte jetzt Wasser durch den Sprung in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung hindurch. Ging der Strom von aufsen nach innen, also von der convexen Seite zur concaven, so wurden in der Minute $0^{gr},005251$ oder $0^{gr},004677$ durch den Sprung hindurchgeführt, ging der Strom in umgekehrter Richtung, so war die Menge weit gröfser, nämlich $-0^{gr},007761$ oder $-0^{gr},006982$ in der Minute.

Der Grund dieser Verschiedenheit scheint mir darin zu liegen, dafs der Sprung einen Spalt mit elastischen Glaswänden bildete, und dafs das Wasser, wenn es von der concaven zur convexen Seite des Spaltes strömte, denselben öffnete, dagegen wenn es in umgekehrter Richtung strömte, denselben schlofs, so dafs also der Spalt gleichsam wie ein Ventil wirkte.

Die Ungleichmäfsigkeiten in der Ueberführung bei dem in §. 23 erwähnten Apparate rührten vielleicht ebenfalls von der Elasticität der Ränder des ringförmigen Spaltes her, durch welchen die Ueberführung stattfand.

25.

Bei Zusatz von Säuren oder Salzlösungen zum destillirten Wasser beobachtet man dieselben Aenderungen der Ueberführung bei Anwendung einer constanten Kette, wie bei Anwendung des Entladungsstromes der Leidener Batterie (§. 15).

Mit 80 Grove'schen Elementen und einem Ueberführungsrohre von $0^{mm},9$ Durchmesser war ebensowenig eine Ueberführung zu beobachten, wie mit dem Entladungsstrome der Leidener Batterie, wenn das Wasser 0,1 Proc. Kochsalz oder Kupfervitriol oder 0,04 Proc. Schwefelsäure enthielt.

Die Messungen ergaben keine sehr constanten Resultate, einestheils, weil der Meniskus im Steigerohr unbeweglich

Da aber der Widerstand w der Flüssigkeitssäule sehr grofs gegen den übrigen Theil des Schliefsungsbogens ist, so kann man dafür auch schreiben:

$$J = \frac{nG}{w} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Die Steighöhe ist nun bei hinlänglicher Dauer des Stromes proportional der Stromintensität und dem Widerstande der von der Elektricität durchflossenen Flüssigkeitssäule (den Durchmesser des Ueberführungsrohres constant angenommen), und man hat also wenn A eine Constante bezeichnet

$$\Delta h = AJ.w.$$

oder für J seinen Werth aus Gl. 1 gesetzt;

$$\Delta h = \frac{AnG.w}{w} = AnG \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

d. h. die Steighöhe proportional der Anzahl der angewandten Elemente, wie es auch der Versuch ergiebt.

27.

Man kann nun auch statt einer galvanischen Kette oder Leidener Flasche einen Inductionsstrom anwenden, um die Flüssigkeit in dem Ueberführungsrohre fortzutreiben, wenn man dafür sorgt, dafs nur der Oeffnungsstrom durch die Flüssigkeit fliefst, wenn man also an einer Stelle den Inductionsstrom durch eine Luftstrecke gehen läfst. Die Flüssigkeit nimmt dann auch eine feste Stellung in dem Steigerohr ein, jedoch kann man wegen der Ungleichheit der einzelnen Ströme sehr schwer mit dem Multiplicator die Stromintensität bestimmen, so dafs ich keine genauen Messungen in dieser Beziehung habe anstellen können. Jedenfalls ergab sich aus meinen Versuchen, dafs derselben Stromintensität am Multiplicator dieselbe Steighöhe im Ueberführungsapparat entspricht, mag der Strom von Inductionsströmen oder von einer constanten Kette herrühren. Man kann mit Hülfe eines Inductionsapparates natürlich mit wenigen Grove'schen Elementen dieselbe Wirkung erreichen, wie mit dem directen Strome vieler Elemente. Ohne Einschaltung einer Luftstrecke in den Schliefsungsbogen des Induc-

durch Anziehen von Wasserdampf aus der Luft auf 0,806. Die specifische Leitungsfähigkeit dieses Alkohols war etwa dieselbe, wie die des destillirten Wassers, obwohl doch sonst Alkohol die Elektricität schlechter als Wasser leitet.

Bei der Fortführung dieses Alkohols (No. 3) in Glasröhren durch constante galvanische Ströme habe ich zu verschiedenen Zeiten verschiedene Zahlenwerthe erhalten, wahrscheinlich, weil die Beimengungen, die seine anormale Ueberführung bedingten, in verschiedener Menge darin vorhanden waren. Es zeigte sich jedoch auch hier, dafs in engeren Röhren die Steighöhe bedeutend gröfser, als in weiteren war, unter sonst gleichen Verhältnissen, und in Röhren mit ringförmigem Querschnitte gröfser als in solchen mit kreisförmigem Querschnitte von gleicher Gröfse. Der Werth der Ueberführungsconstante b, also die vertikale Steighöhe, die der elektromotorischen Kraft eines Grove'schen Elementes für ein Ueberführungsrohr aus Glas mit kreisförmigem Querschnitte von 1^{mm} Radius entspricht, schwankte zwischen $-0{,}00000088$ und $-0{,}000016$.

29.

Derselbe Alkohol (No 3) wurde auch durch einen Wiedemann'schen Ueberführungsapparat mit Thoncylinder, wie er oben (§. 21) beschrieben worden ist, in der entgegengesetzten Richtung des positiven Stromes, umgekehrt wie Wasser, fortgeführt.

Da der Alkohol die Siegellackkittung binnen einer Viertelstunde auflöste, so beschränkte ich mich darauf mit einem Chronometer die Zeit zu messen, welche der Meniskus gebrauchte um in dem auf die Thonzelle gekitteten vertikalen Glasrohr dieselbe Strecke zu steigen oder zu sinken, wenn die Anzahl der Grove'schen Elemente, aus denen die constante Säule bestand, verändert wurde.

Die folgende Zusammenstellung giebt in der ersten Horizontalreihe die Anzahl n der angewandten Grove'schen Elemente, in der zweiten die Zeit t in Sekunden, die nöthig war, damit der Flüssigkeitsmeniskus um 10^{mm} in dem vertikalen Glasrohr von 8^{mm} Durchmesser stieg oder sank,

Flüssigkeitsmeniskus im Steigerohr sank. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 3 Beobachtungen.

$2r = 0^{mm},5492 \quad L = 100 \quad \varphi = 5° 22',3$

Temp. $= 17°,3$

	$s = 3$		$s = 2$		$s = 1$	
q	Δk	t	Δk	t	Δk	t
5	— 6,03	13″,33	— 6,28	12″	— 6,23	7″,47
— 5	5,87	12	6,03	10 ,01	6,13	6 ,40
10	—10,60	11 ,87	—10,93	9 ,47	—11,67	6 ,27
—10	10,53	10 ,93	11,27	9 ,07	12,37	6 ,27
20	—21,40	11 ,60	—21,53	9 ,60	—20,65	7 ,00
—20	21,09	12	22,57	9 ,20	23,37	6 ,60
30	33,23	11 ,2	—33,33	10 ,40		
—30	33,00	11 ,73	32,58	9 ,28		
40	—44,13	11 ,73				
—40	42,50	11 ,60				

Man sieht daraus, dafs die Steighöhe proportional der auf der Batterie angehäuften Elektricitätsmenge, und die Dauer des Steigens nahe dieselbe ist bei derselben Oberfläche der Batterie und verschiedenen Elektricitätsmengen. Dagegen nimmt bei derselben Elektricitätsmenge die Dauer des Steigens mit der Oberfläche der Batterie ab. Die Steighöhe ist auch hier wieder nahe unabhängig von der Dichtigkeit der Elektricität auf der Batterie.

31.

Es mag noch eine Beobachtungsreihe an demselben Ueberführungsapparate folgen, wo, ähnlich wie in §. 12 bei destillirtem Wasser, noch andere Widerstände in den Schliefsungsbogen der Leidener Batterie eingeschaltet worden waren. Ueber den Columnen der folgenden Tafel steht der Gesammtwiderstand des Schliefsungsbogens, der also entweder der nothwendige Widerstand W des Ueberführungsrohres selbst war, oder das doppelte, dreifache u. s. w. desselben, indem mit demselben Alkohol No. 3 gefüllte Röhren von denselben Dimensionen, wie das Ueberführungsrohr, in den Schliefsungsbogen der Batterie eingeschaltet, und die Widerstände dieser Röhren als gleich angenommen

Alkohol, in welchem Terpenthinöl in genügender Menge aufgelöst worden ist, wird wie reines Terpenthinöl in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung fortgeführt. Das von mir zu diesen und noch später zu beschreibenden Versuchen benutzte Terpenthinöl hatte ein spec. Gewicht von 0,887 bei 17° C. Dabei drehte es die Polarisationsebne des Lichtes rechts, während sonst gewöhnlich Terpenthinöl dieselbe links dreht. Für die sogenannte *teinte sensible* und eine Säule von 100^{mm} Höhe betrug die Drehung etwa 23°,5.

Schwefelkohlenstoff wird in den meisten Glasröhren in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt, nur bei einer bestimmten Glassorte habe ich, aber hier auch constant, eine Fortführung in entgegengesetzter Richtung beobachtet.

Bei Quecksilber habe ich vergeblich eine Ueberführung mit Hülfe constanter Ströme oder dem Strome der Elektrisirmaschine und der Leidener Batterie nachzuweisen versucht, obwohl ich selbst Röhren von 0^{mm},02 Durchmesser und 500^{mm} Länge angewandt habe. Die Reibung des Quecksilbers in diesen Röhren war aber dann auch so grofs, dafs sogar Atmosphärendruck nicht mehr ausreichte, das Quecksilber hindurch zu treiben, und insofern hat das negative Ergebnifs des Versuches nichts überraschendes.

Bei Steinöl, Aether und kaltem oder warmem Knochenöl konnte ebenfalls eine Ueberführung in Glasröhren nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

Bei den Flüssigkeiten übrigens, die sehr schlechte Leiter der Elektricität sind, tritt öfter eine Erscheinung auf, die schwache Ueberführungen leicht verdecken kann, indem die Flüssigkeitstheilchen von der freien Elektricität des Conductors oder der inneren Belegung der Leidener Batterie elektrisirt und dann abgestofsen werden, mag diese positiv oder negativ geladen seyn. Es tritt diefs besonders bei grofser Dichtigkeit der Elektricität ein und doch kann man nicht Leidener Batterien mit geringer Dichtigkeit der Elektricität anwenden, weil sonst wegen des grofsen Leitungswiderstandes der Flüssigkeit im Ueberführungsrohre die Intensi-

Das Steigen oder Sinken des Flüssigkeitsmeniskus geschah fast momentan, so dafs die Dauer des Steigens noch keine halbe Sekunde betrug.

Die Wirkung war dieselbe, mochte die Platinplatte innerhalb oder aufserhalb des Thoncylinders mit der inneren Belegung der Batterie verbunden seyn.

Die übergeführte Flüssigkeitsmenge war also proportional der auf der Leidener Batterie angehäuften Elektricitätsmenge.

Um nun auch Terpenthin durch ein Schwefeldiaphragma überführen zu können, construirte ich den in Fig. 5 Taf. VIII dargestellten Apparat. Ein Glasröhrchen *A* von 30^{mm} Länge und 3^{mm},5 Durchmesser wurde an einer Seite durch eine Lage Seidewand geschlossen, die Ränder der Seide mit Siegellack an der äufseren Glaswand festgeklebt, und dann das ganze Rohr mit Schwefelpulver so fest als möglich vollgestampft, wobei die Seidenplatte auf einer horizontalen reinen Glasplatte ruhte. Nachdem das Röhrchen mit Schwefel angefüllt war, wurde das obere Ende in derselben Weise wie das untere mit einer Seidenplatte verschlossen und diese mit Siegellack befestigt.

Das so erhaltene Schwefeldiaphragma kittete ich dann zwischen 2 andern Glasröhren *B* und *C*, wobei bei p_1 und p_2 2 Platindrähte durch die Siegellackkittung in das Innere der Röhren geführt wurden. Auf *C* war ein Kork befestigt, der zur Aufnahme des mit Terpenthin benetzten Steigerohres *D* diente in der Weise, wie es Fig. 5 Taf. VIII abgebildet ist. Man hatte also einen Apparat von ähnlicher Construction wie in Fig. 2, wo jedoch das Ueberführungsrohr durch das Schwefeldiaphragma *A* ersetzt war. *B* war das constante Niveau des neuen Ueberführungsapparates, der mit Terpenthin gefüllt wurde, indem von *B* nach *C* mit der Luftpumpe die Flüssigkeit durch das Diaphragma gesogen wurde, was wegen der grofsen Reibung ziemlich langsam von Statten ging.

Wurden dann die Platindrähte p_1 und p_2 mit den Belegungen der Leidener Batterie oder dem Conductor und

das Wasser tauchten die Poldrähte einer Volta'schen Säule von 74 Plattenpaaren, die aus Silberrubeln und Zinkplatten aufgebaut war.

Das Wasser, welches den positiven Poldraht enthielt, wurde dann von Thontheilchen milchig gefärbt, indem der feine Thonschlamm durch den Sand hindurch in die Höhe geführt wurde, und denselben einige Linien hoch bedeckte.

Das Wasser in der Röhre, die den negativen Poldraht enthielt, blieb klar und vermehrte sich durch die Fortführung des Wassers von der positiven zur negativen Elektrode. Die Erklärung, die Reufs von dieser Erscheinung giebt, ist freilich durchaus ungenügend.

Ferner hat derselbe Beobachter bei anderen Versuchen Bewegungen fester, in Wasser suspendirter, Theilchen zur negativen Elektrode gesehen, die dadurch erklärt werden, dafs das zur negativen Elektrode fortgeführte Wasser diese Theilchen mitgerissen hätte.

Im Jahre 1838 stellte Faraday[1]) folgende Versuche an. Er brachte 2 Platindrähte, die die Elektroden einer kräftigen galvanischen Säule bildeten, nahe nebeneinander in eine mit destillirtem Wasser gefüllte dickwandige Glasröhre, und verschlofs diese hermetisch. In dem Wasser befanden sich einige vegetabilische Fasern. Durch das entwickelte Gas wurde der Druck vermehrt und die Gasblasen, die sich an den Poldrähten entwickelten, so klein, dafs sie keine merkliche Bewegung der Flüssigkeit hervorbrachten. Faraday beobachtete dann, dafs die im Wasser suspendirten Fasern zwischen den Platindrähten hin- und herliefen. Er beobachtete also gleichzeitig eine doppelte Bewegung der festen Theilchen, in der Richtung des positiven Stromes und in der entgegengesetzten Richtung desselben, scheint aber den Grund dieser Erscheinungen in einer Elektrisirung der festen Theilchen, und einer Abstofsung und Anziehung derselben durch die freie Elektricität der Poldrähte zu suchen[2]).

1) Faraday, *exper. res.* 1605.
2) Faraday, *exper res.* 1605 und 1572.

werden sollen, sobald ein constanter galvanischer Strom durch die Flüssigkeit fliefst. Die Erscheinung wurde bei Theilchen von Kohle, Platin, Kupfer, Eisenoxyd, Carmin, Lycopodium und einigen anderen organischen Substanzen beobachtet, sowie gefunden, dafs durch Zusatz leitender Substanzen, wie Säuren oder Salzlösungen, zum destillirten Wasser die Bewegung verringert wurde oder ganz verschwand.

Ich habe die Angaben von Jürgensen unter Umständen bestätigt gefunden, jedoch lassen sich im allgemeinen 2 Bewegungen der festen Theilchen beobachten, die eine im Sinne, die andere im entgegengesetzten Sinne der positiven Elektricitätsströmung.

35.

Folgende Versuche werden die Bedingungen darthun, unter denen eine oder zwei Bewegungen auftreten. Man fülle einen Ueberführungsapparat von der §. 3 beschriebenen Form und einem Ueberführungsrohr von etwa $0^{mm},4$ Durchmesser und 100^{mm} Länge, mit destillirtem Wasser, bringe einige Stärkekörnchen in das Gefäfs mit constantem Niveau, und sauge an dem Kautschuckschlauche des Apparates, so dafs Luftblasen durch das Ueberführungsrohr in das Gefäfs mit constantem Niveau gelangen; und die Flüssigkeit aufrühren. Sind auf diese Weise die Stärkekörnchen suspendirt, so bringt man dieselben nebst der Flüssigkeit wieder in das horizontal gestellte Ueberführungsrohr, indem man in den Kautschuckschlauch hineinbläst. Nachdem das Ueberführungsrohr und auch das Steigerohr vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind, verschliefst man das offene Ende des letzteren durch einen Stöpsel aus Kork oder Wachs. Man kann dann durch Wiederholung dieser Operation in jedem Augenblicke die Stärketheilchen leicht wieder suspendiren, da sie nach einiger Zeit zu Boden sinken.

Die Stärkekörnchen beobachtet man mit einem horizontalen Mikroskope von etwa 30facher Vergröfserung, während sie dabei mit Sonnenlicht oder einer Lampenflamme, des leichteren Erkennens wegen, so beleuchtet werden, dafs

Wandung alle zur positiven Elektrode gewandert wären. Ich bemerke hier beiläufig, dafs die von mir benutzte Elektrisirmaschine eine Scheibe von 725^{mm} Durchmesser hatte, und zu der Zeit, wo sie zu vorliegenden Versuchen benutzt wurde, sehr gut wirkte.

Bei Zusatz leitender Substanzen zum destillirten Wasser beobachtet man beide Bewegungen der Stärkekörnchen, oder gar keine Bewegung.

In sehr engen Röhren wandern schon bei geringer Stromintensität alle festen Theilchen zur positiven Elektrode, und es kann dann eintreten, dafs man in denselben die *beiden* Bewegungen nicht beobachten kann, sondern nur die eine im entgegengesetzten Sinne der positiven Elektricitätsströmung.

Die Bewegung beginnt und verschwindet sofort mit Beginnen und Aufhören des elektrischen Stromes unabhängig von ihrer Geschwindigkeit und Richtung.

36.

Bei der Untersuchung des Verhaltens anderer in destillirtem Wasser suspendirten Stoffe gegen strömende Elektricität habe ich aufser dem erwähnten Apparate noch 2 andere von sehr ähnlicher Construction benutzt.

Der eine derselben, der in Fig. 8 Taf. VIII dargestellt ist, unterscheidet sich von dem ersten Fig. 2 nur durch das Ueberführungsrohr, welches durch ein Glasrohr *F* von 60 bis 70^{mm} Länge und 4^{mm} Durchmesser ersetzt ist. Diefs Glasröhrchen ist in seiner Mitte auf einer Strecke von 10 bis 20^{mm} Länge verengert, so dafs der Durchmesser hier nur noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{7}$ Millimeter beträgt. Die Elektricität wird der Flüssigkeit durch die Platinelektroden p_1 und p_2 zugeführt, von denen die letztere in dem Korke *E* befestigt ist, den das offene Ende des eingeschnürten Ueberführungsrohres *F* trägt. Man beobachtet die suspendirten Theilchen in der Einschnürung mit einem horizontalen Mikroskop in der oben beschriebenen Weise. Dieser Apparat hat den Vortheil, dafs der Widerstand der Flüssigkeitssäule, den die Elektricität zu überwinden hat, möglichst klein ist, und die Theilchen an einer Stelle betrachtet werden, an der die

durch eine mit Gyps befestigte thierische Membran unterbrochen, um die Schwankungen der Flüssigkeit zu vermeiden.

Obgleich also Hr. Jürgensen für gewöhnlich in Gypslösung statt in destillirtem Wasser die Ueberführung beobachtet haben wird, so ist es dennoch möglich, dafs bei diesem Apparate und einer 32gliedrigen Grove'schen Säule nur *eine* Bewegung der festen Theilchen, nämlich die zur positiven Elektrode stattfand. Wie aber Hr. Jürgensen auch bei Apparaten anderer Construction, wie z. B. einem kleinen kreisförmigen Bassin von 40^{mm} Durchmesser (p. 682 der angeführten Abhandlung), dem durch feuchte Hollundermarkkeile die Elektricität zugeführt wurde, immer nur diese eine Bewegung beobachtet hat, ist mir unerklärlich, da es mir trotz vieler Versuche, die ich in dieser Beziehung angestellt habe, nicht hat gelingen wollen, die eine Bewegung ohne die andere herzustellen. Ich habe dabei dem Wasser, in welchem Carmintheilchen suspendirt waren, Gummi zugesetzt um in der von Hrn. Jürgensen angegebenen Weise die durch Verdunstung hervorgebrachten Strömungen zu vermeiden, habe die Höhe der Flüssigkeitsschicht in dem kleinen Bassin so klein wie möglich oder mehrere Millimeter hoch gemacht, habe die Verdunstung durch übergelegte Glasplatten zu vermeiden gesucht, oder die Flüssigkeit zwischen ein Deckgläschen und einen gewöhnlichen gläsernen Objectträger gebracht, immer fand ich zwei Bewegungen der festen Theilchen, die bei diesen Versuchen natürlich mit einem vertikalen Mikroskope beobachtet wurden. Fanden beide Bewegungen, im Sinne und im entgegengesetzten Sinne der positiven Elektricitätsströmung, auch nicht immer an derselben Stelle übereinander statt, so konnte man sie doch immer wahrnehmen, wenn man nebeneinander liegende Theile der Flüssigkeitsschicht untersuchte.

37.

In derselben Weise wie Stärke (§. 35) verhalten sich nun noch viele andere Stoffe, die also alle bei hinreichender Stromintensität zur positiven Elektrode wandern, d. h.

Um atmosphärische Luft zu untersuchen braucht man nur durch einen Ueberführungsapparat von der Fig. 8 od. 10 Taf. VIII. dargestellten Form Inductionsströme oder den Entladungsstrom einer stark geladenen Leidener Flasche zu leiten. Die Erwärmung scheidet dann Gasblasen aus, die wohl von absorbirter Luft herrühren. Dafs wirklich eine grofse Erwärmung an der eingeschnürten Stelle des Ueberführungsapparates Fig. 10 stattfindet, läfst sich sehr gut an den ausgeschiedenen Luftblasen sehen, die, so lange Inductionsströme durch den Apparat fliefsen, eine fortwährende, wenn auch geringe, Aenderung ihres Volumens zeigen, wegen der Schwankungen der Stromintensität und der Temperatur. Unterbricht man dann plötzlich den Strom, so verkleinern sich die Luftblasen schnell und nehmen nach dem Erkalten oft nur den dritten Theil des Volumens ein, das sie bei ihrer Entstehung zeigten. Von einer Absorption durch die Flüssigkeit kann diese Verkleinerung des Volumens nicht herrühren, da sich die ganze Erscheinung in dem kurzen Zeitraum einer viertel oder halben Minute beobachten läfst.

Wenn man den Entladungsstrom der Leidener Batterie durch den Apparat gehen liefs, während sich Theilchen Blattgold in dem engen Theile des Ueberführungsrohres befanden, so schieden sich zahlreiche Luftbläschen ab, die an der Oberfläche des Goldes gehaftet hatten. An diesen ausgeschiedenen Luftbläschen liefs sich die Ueberführung durch den elektrischen Strom zur positiven Elektrode sehr gut beobachten. War die Stromintensität gering, so wurden dieselben in einigen Fällen in der Richtung des positiven Stromes zur negativen Elektrode fortgeführt.

Um jedoch mit reinen Gasarten operiren zu können leitete ich das gereinigte und getrocknete Gas durch Glasfäden von 500^{mm} bis 1000^{mm} Länge, und 0^{mm},1 bis 0^{mm},2 Durchmesser. Diese Glasfäden wurden, nachdem man sicher seyn konnte, dafs sie ganz mit reinem Gase gefüllt waren, mit dem offenen Ende in Wasser getaucht um das Gas abzusperren und dann mit einer spitzen Löthrohrflamme ab-

Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol dargestellt, enthielt jedoch wegen der unvollkommenen Waschvorrichtung noch fremde Gasarten beigemengt. Die Kohlensäure wurde aus Kreide mit reiner concentrirter Schwefelsäure entwickelt. Sämmtliche Gase waren mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet worden.

Die verschiedenen in dem destillirten Wasser suspendirten Substanzen werden verschieden leicht von dem elektrischen Strome fortgeführt, und namentlich modificirt die Gestalt der Theilchen die Ueberführung. Von den Gasarten schien Sauerstoff leichter als Wasserstoff übergeführt zu werden zur positiven Elektrode, doch möchte ich mir kein bestimmtes Urtheil in dieser Beziehung erlauben.

Im Allgemeinen waren die suspendirten Theilchen kurz vor der Einwirkung des elektrischen Stromes mit der bewegten und aufgerührten Flüssigkeit in Berührung gewesen, da sie sonst eben nicht in der Flüssigkeit schwebten.

Ich habe aber bei den Substanzen die länger suspendirt blieben, dieselbe Ueberführung beobachtet, mochte die Flüssigkeit lange ruhig gestanden haben oder kurz vorher bewegt worden seyn.

Bei einem Versuche beobachtete ich die Fortführung von Carmintheilchen, die 3 Wochen lang so ruhig wie möglich in destillirtem Wasser suspendirt gestanden hatten, und konnte keinen Unterschied in der Fortführung bemerken, nachdem das Wasser stark bewegt worden war.

38.

In Terpenthinöl gehen die meisten Substanzen umgekehrt wie in Wasser, nämlich in der Richtung des positiven Stromes. Diese Ueberführung läfst sich natürlich nur mit dem Strome der Elektrisirmaschine und der Leidener Batterie, unter besonders günstigen Verhältnissen auch mit Inductionsströmen beobachten.

Die einzige Substanz, die in Terpenthinöl wie in Wasser in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung fortgeführt wird, ist Schwefel.

In der Richtung des positiven elektrischen Stromes beob-

menten, jedoch trat die Wirkung bei letzteren nicht so hervor, wie bei dem ersten.

Luftbläschen oder Terpenthin werden also in Alkohol umgekehrt wie die Flüssigkeit selbst fortgeführt, in welcher sie suspendirt sind.

In dem Alkohol No. 3 (vergl. §. 28), der in Glasröhren in der entgegengesetzten Richtung des positiven Stromes fortgeführt wurde, wurden auch Bläschen von atmosphärischer Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure in umgekehrter Richtung wie in reinem Alkohol fortgeführt, nämlich zur negativen Elektrode. Hier konnte ich aber mit constanten Strömen wegen der schwachen Stromintensität keine Ueberführung beobachten, mit dem Entladungsstrome der Leidener Batterie nur in einigen Fällen, ganz sicher aber mit dem Strome der Elektrisirmaschine.

Suspendirte ich Quarz in Schwefelkohlenstoff, der sich in einer solchen Glasröhre befand, dafs er in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung wie Wasser fortgeführt wurde (vergl. §. 32), so wurden die Quarztheilchen vom Strome der Elektrisirmaschine in der Mitte und an der Wandung der Röhre in demselben Sinne, also ebenfalls zur negativen Elektrode, fortgeführt. Ebenso verhielten sich Theilchen von atmosphärischer Luft oder Wasser, doch ist bei letzterem die Wirkung schwach, da die Theilchen mit grofser Kraft an der Glaswandung haften, wenn sie von Schwefelkohlenstoff umgeben sind.

Aus allen diesen Versuchen folgt also, dafs die Richtung der Fortführung durch elektrische Ströme durchaus nicht an den Aggregatzustand der Körper gebunden ist.

41.

Der Untersuchung der Gesetze der Fortführung von Substanzen, die in Flüssigkeiten suspendirt sind, stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dafs es sehr schwer ist Körper zu erhalten, die eine gleichmäfsige Form, also Kugelgestalt haben, und dabei doch hinreichend lange in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, um daran Messungen anstellen zu können.

Die folgende Methode hat sich noch am besten bewährt.

wandten Grove'schen Elemente, welche den constanten Strom erzeugten. Die letzte Columne enthält das Product $\frac{JT}{100}$.

Temp. = 17° C

No.	t''	T	L	J	n	$\frac{JT}{100}$
1	— 54″,70 51 ,90	53″,32	460mm	40,43	32	21,56
2	— 23 ,40 23 ,63	23 ,52	230	99,77	32	23,47
3	— 21 ,08 20 ,00	20 ,54	460	115,72	77	23,77
4	— 8 ,13 8 ,29	8 ,21	230	298,10	77	24,46

Da die Zeit T umgekehrt proportional der Geschwindigkeit des Theilchens, und JT, wie aus der letzten Columne folgt, constant ist, so ist also *die Geschwindigkeit des Theilchens proportional der Stromintensität, unabhängig von der Entfernung desselben von den Elektroden und unabhängig von der angewandten elektromotorischen Kraft.*

42.

Es wurde ferner der Weg beobachtet, den dasselbe Lycopodiumtheilchen zurücklegte, wenn der Entladungsstrom der Leidener Batterie durch die Flüssigkeitssäule geleitet wurde. Die folgende Tafel giebt unter q die der inneren Belegung der Leidener Batterie zugeführten Elektricitätsmengen, unter w_1 und w_2 die entsprechenden Wege in Scalentheilen des Glasmikrometers, welche das Lycopodiumkügelchen zurücklegte, wenn die von der Elektricitätsströmung durchlaufene Flüssigkeitsstrecke 460mm oder 230mm Länge hatte. Der Weg ist positiv gerechnet, wenn die Leidener Batterie mit negativer Elektricität geladen war. Die mit »Mittel« überschriebenen Columnen enthalten die Mittel aus je 2 zusammengehörigen Werthen der vorangehenden Columnen. s ist die Anzahl der Leidener Flaschen, aus denen die Batterie bestand.

Masse haben, und an der Röhrenwandung nicht frei beweglich sind, sondern rollen. Jedenfalls folgt jedoch aus meinen Versuchen, dafs in engeren Röhren bei derselben Stromintensität die Theilchen gröfsere Geschwindigkeit haben, dafs ferner die Theilchen an der Röhrenwandung, die also in dem destillirten Wasser in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt werden, sich ebenfalls mit einer der Stromintensität proportionalen Geschwindigkeit bewegen, im Allgemeinen jedoch etwas langsamer gehen als die Theilchen in der Mitte der Röhre.

Bei den Apparaten mit eingeschnürten Ueberführungsröhren (Fig. 8 und 10) sieht man sehr deutlich, dafs die Theilchen an den engsten Stellen am schnellsten fortgeführt werden, dafs also mit wachsender Stromdichtigkeit die Geschwindigkeit der Bewegung der Theilchen zunimmt, wenn man unter Stromdichtigkeit die durch die Einheit des Querschnitts in der Zeiteinheit strömende Elektricitätsmenge versteht.

Mit anderen Flüssigkeiten und anderen suspendirten Theilchen habe ich keine messenden Versuche anstellen können, da es unmöglich ist, Theilchen von regelmäfsiger Form zu erhalten, die längere Zeit suspendirt bleiben. Selbst in Terpenthinöl sinken Lycopodiumtheilchen sofort unter, weil das Terpenthinöl die an denselben haftende Luft schnell absorbirt.

44.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, wenn man wieder Wasser und Stärkekörnchen als Repräsentanten der fortgeführten Flüssigkeit und suspendirten Substanzen nimmt, dafs das Wasser an der Röhrenwand fortgeführt wird in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung, und alle Stärkekörnchen in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung. Beide Bewegungen haben eine Geschwindigkeit proportional der Stromintensität. Das fortgeführte Wasser fliefst in der Röhrenaxe zurück, da es nicht anders ausweichen kann. An der Röhrenwandung reifst das Wasser die Stärkekörnchen mit fort, und überwindet deren eigene

Flüssigkeit mit der Röhrenwand und den suspendirten Theilchen erklären zu können.

Ich werde mich bei der Erklärung auf die Wirkung constanter galvanischer Ströme beschränken, auf welche die Wirkungen inconstanter Ströme zurückgeführt werden können, da man dieselben als eine Reihe constanter Ströme von kurzer und verschiedener Intensität ansehen kann.

Fast man der Einfachheit halber fürs Erste den Fall ins Auge, wo Wasser in einer Glasröhre in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt wird, so spielt das Wasser hierbei eine doppelte Rolle, einmal als Leiter der Elektricität, und dann als Isolator. Als Leiter insofern, als überhaupt ein elektrischer Strom zu Stande kommt, und sich also auf der ganzen Oberfläche des Wasserfadens freie Elektricität finden wird, deren Dichtigkeit von Querschnitt zu Querschnitt variirt [1]). Andererseits wird aber ein auf irgend eine Weise elektrisch gewordenes Wassertheilchen nicht augenblicklich seine Elektricität an das zunächst liegende Wassertheilchen abgeben, sondern es wird eine gewisse Zeit verfliefsen, ehe diefs geschieht.

Ein Wassertheilchen an der Röhrenwand wird nun durch Contact mit derselben positiv elektrisch und die freie positive Elektricität E desselben wird von derselben Kraft, die den constanten Strom erzeugt, nämlich von der freien Elektricität auf der Oberfläche des Wasserfadens, fortgetrieben in der Richtung des positiven Stromes. Da aber das Wassertheilchen von dieser Elektricitätsmenge E nicht augenblicklich sich trennen kann, so wird es mit fortgezogen in der Richtung des positiven Stromes. Die Fortführung von Flüssigkeitstheilchen durch den elektrischen Strom tritt daher nur bei schlecht leitenden Flüssigkeiten auf, wo die einzelnen Theilchen ihre Elektricität nicht schnell abgeben können, und ist unter sonst gleichen Verhältnissen um so gröfser, je schwerer die Elektricität von einem Flüssigkeitstheilchen zum anderen übergeht, je gröfser der specifische Leitungswiderstand der Flüssigkeit ist.

1) Vergl. Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 78, S. 506.

$$J = -kq \cdot \frac{dV}{dx}$$

oder also

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{J}{kq} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

Nennt man ferner η die Elektricitätsmenge, die sich auf der Einheit der Oberfläche ansammelt in Folge der elektromotorischen Kraft bei dem Contact der Flüssigkeit und der Röhrenwand, so hat man die in einem Röhrenstücke von der Länge dx in der Zeiteinheit übergeführte Menge Flüssigkeitstheilchen

$$m = -C \cdot \frac{\eta o}{k} \frac{dV}{dx} dx \ldots\ldots\ldots (2)$$

wo o die innere Oberfläche eines Röhrenstücks von der Länge 1 und C eine Constante ist, die von der Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander und gegen die Röhrenwand abhängt. Setzt man für $\frac{dV}{dx}$ seinen Werth aus der Gl. (1) ein, so wird

$$m = C \cdot \frac{\eta o J}{k^2 q} dx \ldots\ldots\ldots (3).$$

Nimmt man $\frac{dV}{dx}$ oder J auf der ganzen von der Elektricität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke constant an, so hat man für die Flüssigkeitsmenge M, welche auf einer Röhrenstrecke von der Länge l in der Zeiteinheit überführt wird

$$M = C \cdot \frac{\eta o}{k} \frac{l}{kq} J. \quad \ldots\ldots\ldots (4).$$

Nach den Beobachtungen von Wiedemann[1]) und mir ist M unter sonst gleichen Verhältnissen proportional der Stromintensität und proportional dem Widerstande $\frac{l}{kq}$ der von der Elektricität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke (da ja $J \frac{l}{kq} =$ der elektromotorischen Kraft der angewandten Kette ist), wenn man die der Fortführung durch die Elektricität entgegengesetzte Wirkung der Schwere vernachlässigen kann (vergl. §. 17, 26, 29). Soll mit diesen Ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 348. Wiedemann Galvanismus I, S. 378 sqq.

gung der Contactelektricität hervorrufen, so kann es auch nicht befremden, dafs Schwefelkohlenstoff (§. 32) in Röhren aus verschiedenem Glase in verschiedener Richtung durch den elektrischen Strom fortgeführt wird, indem er durch Contact mit einigen Glassorten positiv, durch Contact mit anderen negativ elektrisch wird.

Hat man es mit constanter Stromintensität zu thun, so wird in Röhren mit kreisförmigem Querschnitt q schneller abnehmen, als o, es mufs also in Röhren von kleinerem Querschnitt die übergeführte Flüssigkeitsmenge unter sonst gleichen Verhältnissen gröfser seyn. Dazu kommt, dafs in engen Röhren die Reibung gröfser ist, und also weniger Flüssigkeit von der Schwere in derselben Zeit zurückgeführt wird, der durch die Elektricität hervorgebrachten Bewegung entgegen. Es ist diefs in Uebereinstimmung mit den oben gefundenen Thatsachen. (Vergl. §. 10 und auch §. 18, 19, 22.)

In Röhren mit ringförmigem Querschnitt wird aus denselben Gründen die übergeführte Flüssigkeitsmenge gröfser seyn als in solchen mit kreisförmigem Querschnitt von gleicher Gröfse, wie es ebenfalls der Versuch ergiebt. (Vergl. §. 11 und auch §. 19.)

Die Gröfse η mifst die elektromotorische Kraft bei dem Contact des Wassers und der Röhrenwand, und ist diese gröfser, so mufs auch die übergeführte Flüssigkeitsmenge unter sonst gleichen Bedingungen gröfser seyn, d. h. sie mufs von der Natur der Röhrenwand abhängen.

Die oben angeführten Versuche ergeben auch für Wasser in Contact mit einer Schellack-, Glas- oder Silberröhre, oder mit einer Thon- oder Platinoberfläche verschiedene Ueberführung (§. 19 bis 21).

Ich habe übrigens schon früher mehrfach angedeutet, dafs die Fortführung der Flüssigkeiten in den Ueberführungsröhren eine sehr complicirte Erscheinung ist. Nur die Flüssigkeit an der Röhrenwandung wird von der Elektricität fortgeführt, während sie in der ganzen Röhre durch die Schwere getrieben, zurückfliefst. Diese letztere Menge

auf der Einheit der Oberfläche angehäufte Elektricitätsmenge und C_1 eine Constante ist, die von der Reibung des Stärkekörnchens gegen die Flüssigkeit abhängt, sowie von dem specifischen Leitungsvermögen k der umgebenden Flüssigkeit. Wenn nämlich die letztere die Elektricität schlecht leitet, und das Stärkekörnchen hat durch Contact mit einem ersten Wassertheilchen die freie Elektricitätsmenge $-E_1$ erhalten, so wird bei der Bewegung des Stärkekörnchens diesem durch Contact mit einem zweiten Wassertheilchen eine zweite Elektricitätsmenge $-E_1$ mitgetheilt werden, noch ehe es die erste Elektricitätsmenge $-E_1$ vollständig verloren hat. Da dann also das Stärkekörnchen eine gröfsere Menge freier Elektricität auf seiner Oberfläche hat, so wird es auch mit gröfserer Geschwindigkeit fortgeführt werden.

Die Geschwindigkeit der Stärkekörnchen wird also durch Zusatz von Säuren oder Salzlösungen zum destillirten Wasser verkleinert, wegen des gröfseren Leitungsvermögens der umgebenden Flüssigkeit. Dazu kommt dann noch, dafs dadurch gleichzeitig auch η_1 verkleinert wird.

Analog den Stärkekörnchen verhalten sich die anderen suspendirten Substanzen, da ich dieselben ja nur als Repräsentanten der letzteren der Einfachheit des Ausdrucks wegen angenommen hatte.

Aus der Gl. (5) folgt, dafs mit der Gröfse von o_1 die Geschwindigkeit der Fortführung zunimmt. Damit ist es ganz in Uebereinstimmung, dafs die gröfseren Stärkekörnchen eher die entgegengesetzte Wasserströmung überwinden, als die kleinen Stärkekörnchen (§. 35).

Ebenso ist die Geschwindigkeit der suspendirten Theilchen proportional mit der Stromintensität in Uebereinstimmung mit den Versuchen (§. 41).

Da bei den suspendirten Theilchen die Wirkung der Schwere nicht in Betracht kommt, so ist es auch begreiflich, dafs hier bei der Fortführung durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie der Einfluſs der Dichtigkeit der Elektricität auf der Oberfläche der Batterie zurücktritt, und der zurückgelegte Weg nur von der Quantität Elek-

48

Mit der Thatsache, dafs die Flüssigkeitstheilchen an der Röhrenwand fortgeführt werden, stimmt auch die merkwürdige Erscheinung vollständig überein, dafs Wasser das Glas leichter auflöst, wenn es von Elektricität durchflossen wird, als wenn diefs nicht der Fall ist. (§. 7.)

Wenn nämlich die Elektricität die Theilchen an der Röhrenwandung fortführt, so wird die concentrirte Glaslösung immer abgespült und Wasser oder verdünnte Glaslösung tritt an ihre Stelle, die natürlich leichter neues Glas aufnimmt, als die schon mit Glas gesättigte Flüssigkeit.

Bewegt man das Wasser mechanisch in der Röhre, etwa durch Blasen an dem Kautschuckschlauche des Ueberführungsapparates, so wird die Flüssigkeitsschicht an der Röhrenwandung wenig oder gar nicht bewegt, und die concentrirte Glaslösung bleibt an der Röhrenwandung haften. Man kann daher durch mechanische Bewegung des Wassers die Auflösung des Glases nicht so beschleunigen, wie durch Durchleiten von Elektricität.

Da besonders die Flüssigkeit in der Nähe der Wandung durch Auflösen des Glases ihre Leitungsfähigkeit ändert, so wird dadurch die Fortführung der Flüssigkeitstheilchen selbst mehr beeinflufst werden, als die Fortführung von suspendirten Theilchen, die in der Nähe der Röhrenaxe sich befinden; daher zeigten auch die Versuche an den suspendirten Lycopodiumtheilchen eine gröfsere Uebereinstimmung als die über die Fortführung des Wassers selbst.

49.

Da alle Theilchen, die in destillirtem Wasser suspendirt sind, in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung fortgeführt werden, so müfste man annehmen, dafs sie in Contact mit Wasser alle negativ elektrisch werden. Es ist diefs in voller Uebereinstimmung mit der sonstigen Erfahrung.

Nimmt man an, wie das wohl wahrscheinlich ist, dafs Reibungs- und Contactelektricität identisch sind, so ist ein-

Dafs die Ueberführung von Alkohol in Glasröhren kleiner ist, als die von Wasser, ist ebenfalls in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Faraday [1]), wo die festen Körper durch Reibung mit Alkohol weniger elektrisch erregt werden, als durch Reibung mit Wasser. Ebenso wird nach Faraday's Versuchen Terpenthinöl durch Reibung mit festen Körpern negativ elektrisch, mufs sich also in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung bewegen, während die positiv elektrischen suspendirten Theilchen in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt werden, ganz in Uebereinstimmung mit den von mir gefundenen Thatsachen.

50.

Ich habe nun versucht, materielle Theilchen künstlich zu elektrisiren, indem ich ihnen von aufsen Elektricität zuführte, und dann beobachtete, ob und wie sie unter dem Einflusse eines elektrischen Stromes fortgeführt wurden.

Bekleidet man das Ueberführungsrohr eines Apparates von der Form Fig. 2 Taf. VIII. mit Stanniol, ohne dafs dieser mit den Platinelektroden in leitende Verbindung kommt, und füllt den ganzen Apparat in gewöhnlicher Weise mit destillirtem Wasser, so entsteht eine Leidener Flasche, deren äufsere Belegung von der Stanniolbekleidung, deren innere von dem Wasser an der Röhrenwandung gebildet wird. Wenn man nun die Stanniolbekleidung mit der inneren Belegung einer positiv oder negativ geladenen Leidener Flasche in Verbindung setzt, deren äufsere Belegung zur Erde abgeleitet ist, so werden die Wassermolecüle an der Röhrenwandung durch Vertheilung negativ oder positiv elektrisch, und man sollte also erwarten, dafs sie von einem elektrischen Strome, der in gewohnter Weise durch die Platinelektroden und das Ueberführungsrohr geleitet wird, in der Richtung der negativen oder positiven Elektricitätsströmung fortgetrieben werden müfsten.

Der Versuch zeigt aber keinen Einflufs der Elektrisirung der Stanniolbekleidung des Ueberführungsrohres auf

1) Faraday, *Experim. research. II*, 2115.

wenn man in seiner Nähe befindliche und von ihm isolirte Metallmassen elektrisirt. Hier müfste auch, da bei derselben Kraft, demselben Differentialquotienten des Potentials, mehr Elektricität auf der Peripherie jedes Querschnittes des Metalldrahtes angehäuft ist, mit der Menge der in jedem Querschnitte vorhandenen Elektricität die Menge der durch jeden Querschnitt hindurchgetriebenen Elektricität oder die Stromintensität zunehmen, wenn nicht eben die Elektricität sich auf der inneren Oberfläche der den Metalldraht umgebenden isolirenden Massen statt auf der äufseren Oberfläche des Metalldrahtes ansammelte.

51.

Ein anderer Versuch, die Fortführung elektrischer Körper unter dem Einflufs eines elektrischen Stromes zu zeigen, hatte besseren Erfolg.

Aus Glasplatten wurde ein länglicher Trog T von 150^{mm} Länge, 35^{mm} Höhe und 20^{mm} Breite zusammengesetzt, (Fig. 11 Taf. VIII) mit destillirtem Wasser gefüllt und durch 2 Platindrähte p_1 und p_2 mit angenieteten Platinplatten der Strom einer 80gliedrigen Grove'schen Säule hindurchgeleitet. In dem Wasser zwischen den beiden Platinplatten schwebte eine kleine Metallkugel C, die durch den gläsernen Wagebalken ABC von etwa 200^{mm} Länge getragen wurde. Der vertikale Theil BC des Wagebalkens war 90^{mm} lang, und einen halben Millimeter dick, so dafs auf den capillaren Meniskus, den er bei dem Durchbrechen der horizontalen Wasserschicht in dem Glaskasten bildete, nur eine ganz schwache Wirkung von den capillaren Wasserschichten an den Wänden des Glaskastens ausgeübt wurde. Die Platinplatten waren aus demselben Grunde ganz von Wasser bedeckt.

Die Kugel C befand sich an einem Platindrahte, der im Innern des Theiles CBD des Wagebalkens bis zu einem Quecksilbernäpfchen bei D führte. Die Kugel und der Platindraht, so weit er aus der Glasröhre des Wagebalkens hervorragte, waren mit geschmolzenem Schellack überzogen. Der Wagebalken war bei D mittelst eines kleinen

Strom ist ja in einem Leiter nicht ohne freie Elektricität auf der Oberfläche desselben möglich, und das Potential der freien Elektricität kann sich nicht von Querschnitt zu Querschnitt ändern, ohne dafs ein elektrischer Strom durch den Leiter fliefst.

Der Versuch mit einem suspendirten Lycopodiumkügelchen in destillirtem Wasser ist ganz entsprechend mit dem der elektrisirten Metallkugel *C*. Dort wurde das Lycopodiumtheilchen durch sein specifisches Gewicht in der Schwebe erhalten, hier die Metallkugel durch die Drehwage, dort wurde das Lycopodiumtheilchen durch Contact mit dem Wasser elektrisch, und die elektromotorische Kraft verhinderte gleichzeitig, dafs die negative Elektricität des Lycopodiumtheilchens wieder auf die Wassermolecüle überging, hier wurde der Metallkugel von aufsen Elektricität zugeführt, und die Schellackschicht verhinderte das Uebergehen derselben auf das Wasser.

Mir ist keine Thatsache bekannt, die der Erklärung der Fortführung materieller Theilchen, wie ich sie in vorliegendem gegeben habe, widerspräche. Wie dem auch sey, jedenfalls folgt aus den beschriebenen Versuchen, dafs die Bewegung materieller Theilchen unter dem Einflusse der strömenden Elektricität ihrer Gröfse und Richtung nach nicht abhängt vom Aggregatzustande derselben, sondern von der Natur der Theilchen und der Natur der Stoffe, mit welchen dieselben in Berührung stehen.

Berlin im Juni 1861.

der beiden Hauptbestandtheile können schon bei den älteren Analysen kaum von Versuchsfehlern hergeleitet werden, auch wenn man sich erinnert, dafs ähnliche Thonerdesilikate, wie der Cyanit und Andalusit, früher unrichtig analysirt waren. Ganz und gar aber mufste diese Vermuthung fallen, als Jacobson, welcher auf die Scheidung der Kieselsäure und der Thonerde die gröfste Aufmerksamkeit verwandte, zwar nicht jenes Maximum von 50 Proc. Kieselsäure, wohl aber eine Differenz von 27 bis 40 Proc. fand.

Da kein Grund zu der Annahme vorliegt, dafs die Ursache der verschiedenen Zusammensetzung der Staurolithe in einer Zersetzung (Verwitterung) zu suchen sey, so mufste man annehmen, dafs drei oder vier verschiedene Verbindungen als Staurolith auftreten. Es ist nämlich, den Analysen Jacobson's zufolge, das Sauerstoffverhältnifs der Basen und der Säure, sowie die daraus sich ergebende Formel für den Staurolith von

$$\dddot{R} : \ddot{S}i$$

Gotthardt $= 2 \quad : 1 = \dddot{R}^4\ \ddot{S}i^3$

Airolo $= 1{,}6 \quad : 1 = \dddot{R}^{10}\ddot{S}i^9 \quad (1\frac{2}{3} : 1)$

Ural $= 1{,}3 \quad : 1 = \dddot{R}^8\ \ddot{S}i^9 \quad (1\frac{1}{3} : 1)$

Bretagne $= 1{,}24 : 1 = \dddot{R}^5\ \ddot{S}i^6 \quad (1\frac{1}{4} : 1)$

$\dddot{R}$ ist fast immer $= \frac{5}{6}\dddot{A}l + \frac{1}{6}\dddot{F}e.$

Jacobson hat zugleich gefunden, dafs das specif. Gewicht des Staurolithe mit Zunahme der Kieselsäure sich vermindert.

Jede Erklärung einer so manchfaltigen und in keinem Falle einfachen Zusammensetzung des Staurolithe blieb rein hypothetisch, mochte man nun eine Isomorphie der Silikate $\dddot{R}^m\ddot{S}i^n$ voraussetzen, oder ganz willkürlich annehmen, jene verschiedenen Verbindungen seyen auf Vereinigungen einfacher Silikate zurückzuführen, wie etwa

$$\dddot{R}^2\ddot{S}i = a \qquad \dddot{R}\ddot{S}i = b \qquad \dddot{R}\ddot{S}i^2 = c,$$

um demgemäfs die vier Formeln als

der beiden Hauptbestandtheile könn- … im Filtrat aber
ren Analysen kaum von Versu- … Eisenoxyd wurde
auch wenn man sich eri- … Ammoniak niederge-
kate, wie der Cya- …
lysirt waren. G- … duls geschah volumetrisch
fallen, als Jac … nachdem das Mineral bei
selsäure und … schmolzen, und die Masse in
wandte, zw … Chlorwasserstoffsäure aufgelöst
säure, wol …

Da k … suchen des Materials wurde alle
sache … grobe Pulver auch immer mit Hülfe
in eir …
man … gemengtes Magneteisen geprüft.
du …
l …

I. Staurolith aus Massachusets.

Der Fundort ist nicht näher bezeichnet[1]). Ziemlich grofse schwarze und braunschwarze Krystalle, rhombische Prismen von 129° 44', mit Abstumpfung der scharfen Kanten, und einer auf die stumpfen aufgesetzten Zuschärfung. Von Zwillingsverwachsung habe ich nichts bemerkt. Die Begleiter sind weifser und schwarzer Glimmer und Albit. Der Magnet zog aus dem Pulver eine geringe Menge Magneteisen aus.

Krystallfragmente sind braun durchscheinend, und das Pulver ist gelbbraun.

Das spec. Gewicht ist = 3,772.

II. Staurolith vom St. Gotthardt.

Es ist diefs die allbekannte Abänderung, welche in durchsichtigen braunen Krystallen, begleitet von Cyanit, in einem weifsen Mineral eingewachsen vorkommt, welches oft als Talkschiefer oder verhärteter Talk bezeichnet wird,

1) Dana führt in Massachusets das Vorkommen des Staurolith bei Fitchburg, Lancaster und Chesterfield an

A.

	I. Massachusets.	II. Gotthardt.	
Kieselsäure	28,86	29,60	
Thonerde	49,19	48,53	
Eisenoxyd	3,20	4,25	} ... Fe 17,03
Eisenoxydul	13,32	11,50	}
Manganoxydul	1,28	0,96	
Magnesia	2,24	3,12	
Glühverlust	0 43	0,76	
	98,52	98,72.	

B.

III. Staurolith vom St. Gotthardt.

Obgleich im Ansehen, auch hinsichtlich des Vorkommens und des begleitenden Cyanits, dem vorigen ganz gleich, hat er doch eine andere Zusammensetzung. Der Cyanit war nicht blofs in der bekannten Weise mit ihm verwachsen, sondern die Staurolithkrystalle umschlossen kleinere sehr dünne Cyanite, so dafs ein sehr sorgfältiges Aussuchen nöthig war. Weder Turmalin noch Granat liefs sich aber wahrnehmen.

IV. Staurolith von Franconia, New-Hampshire.

Von dieser Abänderung standen mir einige grofse an beiden Enden verbrochene Prismen zu Gebote, in welchen kleine rothe Granatkrystalle eingewachsen waren. Sie sind an den Kanten braun durchscheinend, und gleichen denen von St. Gotthardt auch in der Farbe des Pulvers.

Das spec. Gew. ist = 3,764.

V. Staurolith von Goldenstein in Mähren.

Braune Krystalle in einem rothbraunen Glimmerschiefer mit weifsem oder rothem Quarz und begleitet von einzelnen kleinen röthlichen Granaten. Der Staurolith ist so durchscheinend wie der vom Gotthardt, aber äufserlich oft von Glimmer bedeckt. Sein Pulver ist gelbbraun.

D.

VIII. Staurolith von Lisbon, New-Hampshire.

Ziemlich grofse gelbbraune einfache Krystalle, welche aufser den gewöhnlichen Flächen auch eine auf die scharfen Prismenkanten aufgesetzte Zuschärfung zeigen, und in einem grauen Glimmerschiefer liegen, in welchem, gleichwie in ihnen selbst, kleine amethystfarbige Granaten eingewachsen sind. Sie geben ein hellbraungelbes Pulver.

Ihr specifisches Gewicht ist = 3,413.

IX. Staurolith aus der Bretagne.

Ein an den Kanten und Ecken abgerundeter Zwilling in schiefwinkliger Durchwachsung.

Jacobson fand das specifische Gewicht eines Staurolith aus der Bretagne = 3,527 — 3,529.

X. Staurolith von Pitkäranta in Finland.

Grofse einfache Krystalle, von der Farbe der vorigen, in grauem Glimmerschiefer. Ihre Flächen sind in der Regel mit feinen Glimmerblättchen bedeckt, und daher schimmernd. Ihr Pulver ist gelbgrau.

Das specifische Gewicht ist = 3,265.

	VIII. Lisbon.	IX. Bretagne.	X. Pitkäranta.
Kieselsäure	49,10	50,75	51,32
Thonerde	37,70	34,86	34,30
Eisenoxyd	—	2,86	—
Eisenoxydul	10,69	10,45	11,01
Manganoxydul	Spur	Spur	0,42
Magnesia	1,64	1,80	2,32
Glühverlust	0,68	0,38	0,59
	99,81	101,10	99,96.

Diese zehn Staurolithe sind hier nach ihrem Gehalt an Kieselsäure zusammengestellt, welcher bei

Bei der nachfolgenden Berechnung der Analysen ist der Sauerstoff der Kieselsäure = 52,46 Proc. [1]), der Thonerde = 46,8 Proc. angenommen.

Sauerstoff.

A.

	I.	II.
$\ddot{Si}$	15,14	15,53
$\ddot{Al}$	23,02	22,71
$\ddot{Fe}$	0,96	1,27
$\dot{Fe}$	2,96	2,55
$\dot{Mg}$ ($\dot{Mn}$)	1,19	1,47

B.

	III.	IV.	V.	VI.
$\ddot{Si}$	18,39	18,55	18,44	19,21
$\ddot{Al}$	20,63	22,78	20,60	20,08
$\ddot{Fe}$	1,56	0,68	0,26	0,55
$\dot{Fe}$	2,55	2,90	2,70	2,84
$\dot{Mg}$ ($\dot{Mn}$)	1,14	0,88	1,54	1,37

C.

	VII.
$\ddot{Si}$	22,69
$\ddot{Al}$	18,93
$\ddot{Fe}$	0,72
$\dot{Fe}$	2,43
$\dot{Mg}$ ($\dot{Mn}$)	0,84

D.

	VIII.	IX.	X.
$\ddot{Si}$	25,76	26,62	26,92
$\ddot{Al}$	17,64	16,78	16,05
$\ddot{Fe}$	—	0,86	—
$\dot{Fe}$	2,37	2,32	2,45
$\dot{Mg}$ ($\dot{Mn}$)	0,66	0,72	1,02

Hiernach ist das Sauerstoffverhältnifs:

1) Si = 14.5, H = 1.

die von Klaproth, Marignac, Rosales, Lohmeyer und Jacobson analysirten sogenannten Gotthardter Staurolithe gehören. Bei ihnen ist folglich $n = 2$, ihre Formel ist

$$(\dot{R}\ddot{R}^2) + \ddot{S}i^2.$$

Das andere Extrem, oder die säurereichsten Staurolithe repräsentirt die letzte Abtheilung *D*, mit etwa 50 Proc. Kieselsäure, wozu die Staurolithe von Lisbon (VIII), der Bretagne (IX) und Pitkäranta (X) gehören. Zu Folge der Proportion 1 : 6 : 9 ist hier $n = 4{,}5$, die Formel mithin

$$(\dot{R}\ddot{R}^2)^2 + \ddot{S}i^9.\ ^1)$$

Alle übrigen von mir untersuchten Staurolithe fallen innerhalb dieser Gränzen, allein es ist sehr schwer zu sagen, welchen verschiedenen Werth *n* hier habe. Denn wir finden

IV. = 1 : 6 : 4,74
III. = 1 : 6 : 4,98
V. = 1 : 6 : 5,30
VI. = 1 : 6 : 5,60
VII. = 1 : 6 : 7,00

Man sollte die Proportion 1 : 6 : 6, der Formel

$$(\dot{R}\ddot{R}^2) + \ddot{S}i^3$$

entsprechend, worin $n = 3$ ist, erwarten, allein statt ihrer stöfst man auf Zwischenverhältnisse, von welchen

$1 : 6 : 5 = (\dot{R}\ddot{R}^2)^2 + \ddot{S}i^5 \quad n = 2{,}5$
$1 : 6 : 5\frac{1}{3} = (\dot{R}\ddot{R}^2)^3 + \ddot{S}i^8 \quad n = 2{,}66$
$1 : 6 : 7 = (\dot{R}\ddot{R}^2)^2 + \ddot{S}i^7 \quad n = 3{,}5$

noch die einfachsten sind. Es würde ganz ohne Werth seyn, wollte man diese Glieder als intermediäre Vereinigungen von *A* und *D* betrachten; diefs wäre ebenso bedeutungslos als die Voraussetzung: es gebe nur zwei Feldspathe, Anorthit und Orthoklas (Albit) oder gar einen noch säurereicheren, und die übrigen seyen Vereinigungen der-

1) Diefs scheint auch die Zusammensetzung mancher Glimmer und Turmaline zu seyn.

	$\dot{R}$	:	$\ddot{Al}$	:	$\ddot{Si}$
I.	0,63	:	3	:	1,97
II.	0,64	:	3	:	2,0
III.	0,7	:	3	:	2,73
IV.	0,55	:	3	:	2,44
V.	0,64	:	3	:	2,65
VI.	0,68	:	3	;	2,9
VII.	0,6	:	3	:	3,6
VIII.	0,5	:	3	:	5,0
IX.	0,65	:	3	:	4,8
X.	0,65	:	3	:	5,0

Dann ist offenbar die allen gemeinsame Verbindung

$$\dot{R}^2\ddot{Al}^3,$$

und die allgemeine Staurolithformel ändert sich in

$$(\dot{R}^2\ddot{Al}^3) + \ddot{Si}^n$$

um. Die extremen Glieder sind alsdann

$$A.\ (\text{I. II.}) = (\dot{R}^2\ddot{Al}^3) + \ddot{Si}^3$$

mit der Proportion $\frac{2}{3} : 3 : 2 = 2 : 9 : 6$, und

$$D.\ (\text{VIII bis X.}) = (\dot{R}^2\ddot{Al}^3)^2 + \ddot{Si}^{15}$$

mit der Proportion $\frac{2}{3} : 3 : 5 = 2 : 9 : 15$. Von den dazwischen liegenden dürften

$\frac{2}{3} : 3 : 2\frac{2}{3} = 2 : 9 : 8 = (\dot{R}^2\ddot{Al}^3) + \ddot{Si}^4$ (III. bis V.)

$\frac{2}{3} : 3 : 3 = 2 : 9 : 9 = (\dot{R}^2\ddot{Al}^3)^2 + \ddot{Si}^9$ (VI.)

$\frac{2}{3} : 3 : 3\frac{2}{3} = 2 : 9 : 11 = (\dot{R}^2\ddot{Al}^3)^2 + \ddot{Si}^{11}$ (VII.)

zu erkennen seyn, doch wird es aus den oben angeführten Gründen auch hier schwer seyn zu sagen, ob diefs selbstständige Verbindungen sind.

Welcher Ansicht man nun auch über die Grundmischung der Staurolithe, ob

$$(\dot{R}\ddot{R}^2) + \ddot{Si}^n \text{ oder } (\dot{R}^2\ddot{Al}^3) + \ddot{Si}^n$$

sey: man wird der Aufstellung sogenannter rationeller Formeln immer einen geringen Werth beilegen, so lange die bisher geübte ganz willkürliche Vertheilung der Kieselsäure

hältnissen 1 : 1 und 2 : 1 auflösen. Die säurereichste hingegen, in welcher $n = 4\frac{1}{2}$ ist, wird aus den Gliedern $\dot{R}\ddot{S}i$ und $\ddot{R}\ddot{S}i^3$ (einfachen oder Bisilikaten) und aus $\dot{R}^2\ddot{S}i$ und $\dot{R}^2\ddot{S}i^3$ (Halb- oder Singulosilikaten) bestehen, worin die Sauerstoffverhältnisse = 1 : 2 und 1 : 1 sind. Alle übrigen Staurolithe werden auch nur zwei von diesen drei Gliedern enthalten.

Räumt man der Ansicht, die Staurolithe seyen $(\dot{R}^2\ddot{A}l^3) + \ddot{S}i^n$ den Vorzug ein, so ist die Beschaffenheit der Sättigungsstufen genau dieselbe, nur die relativen Mengen der einzelnen Glieder stellen sich etwas anders dar.

Wenn es Staurolithe giebt, in welchen der Sauerstoff der Basen und der Säure = 3 : 2, wie im Cyanit, ist, die also entweder $(\dot{R}\ddot{R}^7)^3 + \ddot{S}i^7$ oder $(\dot{R}^2\ddot{A}l^3)^3 + \ddot{S}i^{11}$ sind, so würden dieselben als

$$\dot{R}^3\ddot{S}i + 6\ddot{R}\ddot{S}i,$$

oder

$$2\dot{R}^3\ddot{S}i + 9\ddot{A}l\ddot{S}i$$

aufzufassen, und die Verwachsung mit dem Cyanit als eine Folge der ähnlichen Zusammensetzung zu denken seyn.

wenig lockerem Zustande, heifs gefällt, anzuwenden und ihn vorsichtig in den Tiegel einzustampfen, damit sein Schwerpunkt dem Tiegelboden, als der heifsesten Stelle, recht nahe komme; auch ist es sehr förderlich, den zusammengesinterten Strontiankuchen nach kurzem Glühen behutsam zu wenden und in dieser Lage, welche die stärkere Erhitzung der früheren Oberfläche herbeiführt bis zur Unveränderlichkeit des Gewichts weiter zu glühen.

Ich lasse nun die Darstellung einiger Versuche folgen, ausgeführt theils mit künstlichem Strontiancarbonat, theils mit Strontianit von verschiedenen Fundorten. Scharfes Austrocknen durch Erhitzen des feinen Pulvers ging stets der ersten Wägung voran. Jede Weifsgluth dauerte fünf Minuten, die Erkaltungszeit betrug immer drei, die Wägungszeit immer zwei Minuten. Zur Berechnung dienten die Mischungsgewichte $51{,}8 = SrO$; $28 = CaO$; $22 = CO^2$; sie ergeben den theoretischen Glührückstand des kohlensauren Strontians zu 70,190 Proc., den des kohlensauren Kalkes zu 56,000 Proc. und es verhält sich, wenn der Glührückstand eines Gemenges beider Carbonate a Proc. beträgt, das Gewicht des ersteren zu dem des letzteren, wie sich verhält a weniger 56 zu 70,19 weniger a, woraus alles Andere, was man zu wissen wünscht, leicht hervorgeht.

A. Künstlicher kohlensaurer Strontian, mit besonderer Sorgfalt dargestellt, rein weifses Pulver.

Analyse 1.

2,0268 Grm. wiegen wiederholt weifsgeglüht 1,4250 — 1,4220 — 1,4218 — 1,4215 — 1,4215 Grm., geben also 70,135 Proc. Rückstand, welcher rein weifs ist.

Analyse 2.

2,0583 Grm., nach schwachem Rothglühen weniger locker, lassen nach wiederholter Weifsgluth 1,4445 — 1,4439 — 1,4439 Grm. oder 70,150 Proc.

Mittel beider Analysen: 70,143 Proc. statt 70,190 Proc. Rückstand.

D. Strontianit von Leadhills in Schottland; keilförmig stänglig, grünlichweifs, aufgewachsen auf schneeweifsem Kalkspath, der sich des Farbenunterschiedes wegen leicht von ihm sondern liefs und weifsgeglüht 56,4 Proc. braunen manganoxydhaltigen Rückstand gab, nämlich 0,4217 Grm. von 0,7472 Grm.

Analyse 7.

2,0534 Grm. lassen 1,4261 — 1,4261 Grm. oder 69,451 Proc. rein weifsen Rückstand.

Analyse 8.

2,0500 Grm. geben 1,4231 — 1,4231 Grm. oder 69,420 Proc.

Mittel beider Analysen: 69,435 Proc. Rückstand, mithin 94,68 Proc. kohlensaurer Strontian und 5,32 Proc. kohlensaurer Kalk oder auch 66,46 Proc. Strontian, 2,98 Proc. Kalk und 30,56 Proc. Kohlensäure. Unerwartet und bemerkenswerth ist, dafs die Analysen 7 und 8 sich den Analysen 5 und 6 weit mehr nähern, als die Analysen 3 und 4. Die jetzt folgenden sind directe, angestellt zur Vergleichung mit den beiden letzten.

Analyse 9.

1,9936 Grm., in neutrales Nitrat verwandelt, geben mit wasserfreiem, aus gleichen Maafsen gemischtem Aether-Alkohol [1]) geschüttelt und ebendamit auf gewogenem Filter gewaschen, 2,7046 Grm. bei 110° C. getrocknetes salpetersauren Strontian, entsprechend 1,8866 Grm. oder 94,63 Proc. kohlensaurem und 1,3242 Grm. oder 66,42 Proc. reinem Strontian, wenn $NO^5 = 54$.

Analyse 10.

2,0078 Grm., ebenso behandelt, liefern 2,7190 Grm. Strontiannitrat, welchem 1,8966 Grm. oder 94,46 Proc. Carbonat

1) *Traité complet de chimie analytique par H. Rose*, 1861, *Ann. quant.*; *I. fascic; p.* 35.

Strontianit von Leadhills.

	An. 7 u. 8	An. 9	An. 10	An 10a
Kohlensaurer Strontian	94,68	94,63	94,46	94,31
Kohlensaurer Kalk . .	5,32		5,69	5,69
	100,00		100,15	100,00
oder auch:				
Strontian	66,46	66,42	66,30	66,19
Kalk	2,98		3,19	3,19
Kohlensäure	30,56		30,66	30,62
	100,00		100,15	100,00

Dem aufmerksamen Leser wird es nicht entgehen, dafs die Maafsanalyse 10a, obschon sie nur zur Bewährung der vorhergehenden Gewichtsanalyse 10 unternommen wurde und nur von diesem Gesichtspunkte aus zweckmäfsig erscheint, sich dennoch als völlig selbstständig betrachten läfst, d. h. als unabhängig nicht blofs von jener Gewichtsanalyse als solcher, sondern auch von der Existenz aller Waagen und Gewichtsstücke überhaupt, mit alleiniger Ausnahme derjenigen, welche irgend wann und irgend wo zur Ermittelung der Mischungsgewichte des Strontians, des Kalkes und der Kohlensäure nöthig waren. In der That können alle vier Wägungen der Analyse 10, nämlich die des Strontianites, des salpetersauren Strontians und seines Filters sowie die des Kalkes fortfallen, ohne dafs dadurch das Endergebnifs der Analyse 10a berührt wird. Die Silberlösung hielt ein unbekanntes Gewicht Silber und was die angewandten Maafsgefäfse betrifft, so ist ihre absolute Aichung nach Wassergrammen hier ganz ohne Belang und überhaupt ihre Herstellung durch Wägen zwar thatsächlich zuzugeben, aber grundsätzlich für den vorliegenden Fall unerheblich [1]).

Berlin, den 21. Juli 1861.

1) Diese Annalen Bd. CXII, S. 615.

der zehnfachen Menge von Cyankalium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt. Das Schmelzen kann, wie dieſs schon oben angeführt worden ist, im Porcellantiegel, besser aber in einem Kolben mit langem Halse geschehen. Es versteht sich, daſs man nur in letzterem Falle genaue Resultate erhält, und daſs, wenn das Schmelzen im Porcellantiegel auch im Wasserstoffgasstrome geschieht, die Resultate aus Gründen, die früher ausführlich erörtert worden sind, minder genau ausfallen müssen.

Nachdem das Ganze im Strome von Wasserstoffgas vollständig erkaltet ist, löst man die geschmolzene Masse in vielem Wasser, wodurch sich schon Tellur ausscheidet, und leitet durch die Flüssigkeit einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft. Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Tellur abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird so behandelt, wie es früher gezeigt worden ist. Man erwärmt sie, um das in ihr enthaltene Selenkalium in Selencyankalium zu verwandeln, läſst erkalten, und fällt mittelst Chlorwasserstoffsäure das Selen.

Das Mengen der zu untersuchenden Verbindungen mit dem grob gepulverten Cyankalium geschieht im Kolben durch Schütteln; das Gemenge bedeckt man noch mit etwas Cyankalium. Auch wenn das Schmelzen im Porcellantiegel geschieht, so muſs man ebenfalls das Ganze im Tiegel selbst mengen, und das Gemenge mit einer Schicht von Cyankalium bedecken.

Es wurden 0,556 Grm. tellurichte Säure (die 0,445 Grm. Tellur enthalten) und 0,432 Grm. selenichte Säure (in denen 0,308 Grm. Selen enthalten sind) mit kohlensaurem Natron übersättigt, und sodann im Porcellantiegel im Wasserstoffstrome mit der zehnfachen Menge von Cyankalium geschmolzen. Hr. Finkener erhielt nur 0,430 Grm. Tellur, also nur 96,67 Proc., und 0,303 Grm. Selen oder 98,38 Proc. von den Mengen, die in den angewandten Säuren enthalten waren. Als indessen die vom Selen abfiltrirte Flüssigkeit mit schweflichter Säure behandelt wurde, konnten noch 0,018 Grm. selenhaltiges Tellur abgeschieden wer-

zu reinigen, und um die kleinsten Mengen des einen in sehr grofsen Mengen des andern mit Sicherheit zu finden.

Trennung des Selens vom Schwefel.

Die Trennung geschieht am zweckmäfsigsten vermittelst des Cyankaliums, und zwar nach zwei Methoden. Nach der einen kann man nur die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel, nicht die oxydirten Verbindungen beider Körper zerlegen; nach der andern können sowohl die oxydirten als auch die nicht oxydirten Verbindungen geschieden werden.

Nach der ersten Methode wird die Verbindung von Schwefel und von Selen so fein wie möglich gepulvert, und mit einem grofsen Ueberschufs einer Lösung von Cyankalium längere Zeit nur so stark erhitzt, dafs der ausgeschiedene Schwefel sich nicht zusammenballen kann, und darauf damit gekocht. Das Selen löst sich im gepulverten Zustande leicht durchs Erhitzen in einer Lösung von Cyankalium auf; der Schwefel hingegen sehr langsam, und es ist oft nicht gut möglich, so lange mit dem Erhitzen fortzufahren, bis er sich völlig gelöst hat. Wenn daher der Schwefel von gelber Farbe sich abgeschieden hat, so wird er abgewaschen und seinem Gewichte nach bestimmt. Die Flüssigkeit enthält Selencyankalium und Rhodankalium. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure und fällt dadurch alles Selen. Dasselbe fällt oft, namentlich aus sehr verdünnten Lösungen langsam, und bisweilen erst vollständig nach mehreren Tagen. Die Lösung sieht oft bläulich aus; in diesem Falle setzt sich noch nach langem Stehen etwas Selen aus derselben ab. Das Selen wird nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet und seinem Gewichte nach bestimmt. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit wird nach Uebersättigung derselben mit Kalihydrat Chlorgas geleitet, während sie erwärmt wird, um die Rhodanwasserstoffsäure zu Schwefelsäure zu oxydiren, welche darauf als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Als Hr. Oesten auf diese Weise 0,656 Grm. Selen

allmählich bis zum gelinden Kochen, und hört damit auf, wenn eine Gasentwicklung nicht mehr zu bemerken ist. Das Selen scheidet sich dadurch sogleich aus. Nach dem Erkalten wird es filtrirt, und in der filtrirten Flüssigkeit sowohl, als auch in der Flüssigkeit des Kugelapparates wird das Rhodan durch Chlorgas zu Schwefelsäure oxydirt, welche als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Auf diese Weise können sowohl die Verbindungen untersucht werden, welche Selen und Schwefel als auch die, welche die Säuren derselben enthalten. Die schwefelsauren Alkalien werden durchs Schmelzen mit Cyankalium zum Theil zersetzt und um so mehr, je stärker die Hitze beim Schmelzen ist, und je länger dasselbe dauert. Ein sehr beträchtlicher Theil des schwefelsauren Alkalis bleibt gewöhnlich unzersetzt. Sollte in der geschmolzenen Masse noch Schwefelkalium oder Schwefelnatrium enthalten seyn, so wird dasselbe nach der Behandlung mit Wasser durch den noch vorhandenen Ueberschufs des Cyankaliums bei dem Erhitzen bis zum Kochen in Rhodankalium verwandelt, indem das alkalische Metall sich durch den Sauerstoff der Luft in Alkali verwandelt.

Die erörterte Methode der Trennung des Selens vom Schwefel giebt hinsichtlich des Selens genaue Resultate; bei der Bestimmung des Schwefels, wenn derselbe in schwefelsaure Baryterde verwandelt wird, stöfst man auf Schwierigkeiten. Es ist bekannt, dafs die schwefelsaure Baryterde sich oft mit kleinen Antheilen anderer Salze verbindet, und wenn sie diese Eigenschaft auch nicht in einem so hohen Grade wie die selensaure Baryterde zeigt, so kann sie doch in gewissen Fällen so viel Fremdartiges aufnehmen, dafs die Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure um viele Procente zu hoch ausfällt. Es ist diefs besonders der Fall, wenn die Flüssigkeit, aus welcher man die Schwefelsäure fällt, bedeutende Mengen von alkalischen Salzen enthält.

Hr. Finkener oxydirte 0,916 Grm. Selen durch Salpetersäure, sättigte die Lösung durch Kalihydrat, mengte

Wasser ausgewaschen worden, bis im Waschwasser keine Chlorwasserstoffsäure und keine Baryterde mehr zu entdekken war, worauf sie nach dem Trocknen bis zur Rothglühhitze erhitzt wurde. Das angewandte schwefelsaure Kali entspricht nur 1,1532 Grm. schwefelsaurer Baryterde; es sind also 105,62 Proc. erhalten worden. Die schwefelsaure Baryterde wurde mit Wasser ausgewaschen, das geringe Mengen von Chlorbaryum und Chlorkalium auszog. Nach dem Glühen wog sie 1,2050 Grm. (104,49 Proc.). Sie wurde darauf der Weifsglühhitze ausgesetzt, wodurch sich das Gewicht um etwas verminderte; sie wog nun 1,210 Grm. (104,14 Proc.). Die schwefelsaure Baryterde wurde darauf mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und sodann mit kochendem Wasser ausgewaschen, wodurch wiederum Chlorbaryum gelöst wurde; sie wog nun 1,1890 Grm. (103,10 Proc.)

Nun wurde diese Menge der schwefelsauren Baryterde mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, und aus der von der kohlensauren Baryterde abfiltrirten und stark verdünnten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es wurden 1,1910 Grm. schwefelsaure Baryterde (103,27 Proc.) erhalten. Diese mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wogen nach sorgfältigem Auswaschen 1,1720 Grm. (101,63 Proc.). Die abfiltrirte Flüssigkeit blieb bei einem Zusatz von Schwefelsäure klar; abgedampft hinterliefs sie einen Rückstand von 0,0172 Grm. schwefelsaurem Kali, die 0,0147 Grm. Chlorkalium entsprechen, welche in der schwefelsauren Baryterde enthalten waren.

Die Untersuchung wurde nicht weiter fortgesetzt. Sie zeigt aber, mit welcher Schwierigkeit oft die schwefelsaure Baryterde von anderen Salzen zu befreien ist. Man hat vorzüglich nur die Verunreinigung derselben mit salpetersaurer Baryterde berücksichtigt; wir sehen aber, dafs auch alkalische Salze mit einer nicht unbedeutenden Verwandtschaft in der schwefelsauren Baryterde zurückgehalten wer-

dasselbe durch das Chlorgas zu Selensäure oxydirt, die als selensaure Baryterde mit der schwefelsauren Baryterde abgeschieden wird.

Hr. Finkener erhielt auf diese Weise, als er 0,5699 Grm. selenichte Säure (an Natron gebunden) mit 1,175 Grm. schwefelsaurem Kali in einem Porcellantiegel in einem Wasserstoffstrome zusammenschmelzte, 0,4295 Grm Selen, die aber noch 0,045 Grm. Porcellanscherben enthielten, welche nach der Lösung des Selens in Salpetersäure ungelöst zurückblieben, also nur 0,3845 Grm. Selen. In der angewandten selenichten Säure sind 0,405 Grm. Selen enthalten; es wurden also nur 94,94 Proc. von dem Selen erhalten, das in der angewandten selenichten Säure enthalten war.

Als darauf in der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit der Schwefel durch Chlorgas oxydirt, und die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wurde, wurden 1,674 Grm. davon erhalten. Die angewandte Menge von schwefelsaurem Kali enthält 0,216 Grm. Schwefel; die erhaltene schwefelsaure Baryterde aber 0,230 Grm. Es sind also 6,56 Proc. von letzterem zu viel erhalten worden. Beim Glühen der schwefelsauren Baryterde zeigte sich ein schwacher Rauch, und die innere Seite des Tiegeldeckels war schwarz angelaufen. Es hatte sich mit der schwefelsauren Baryterde etwas selensaure Baryterde gefällt. Es wird weiter unten angegeben werden, wie beide von einander getrennt werden können.

Die gewöhnliche Trennung des Schwefels vom Selen ist die, dafs man die Verbindung mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt, darin aufzulösen sucht, oder so lange digerirt, bis der Schwefel von rein gelber Farbe ausgeschieden ist. Man fällt darauf die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz, und nach Abscheidung der überschüssigen Baryterde wird die selenichte Säure durch schweflichte Säure zu Selen reducirt.

Es ist schwer, nach dieser Methode die schwefelsaure

fel am zweckmäfsigsten von einander quantitativ geschieden werden, sondern es kann auch das Selen auf keine Weise besser von kleinen Mengen von Schwefel gereinigt werden, als durch Cyankalium. Auch wenn man schnell untersuchen will, ob ein Schwefel selenhaltig ist, ist es am zweckmäfsigsten, denselben in fein gepulverten Zustande mit einer Lösung von Cyankalium zu kochen. In der abfiltrirten Flüssigkeit findet man nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure sehr kleine Mengen von Selen durch eine röthliche Trübung.

Trennung des Selens vom Schwefel und vom Tellur.

Die beste Methode der Trennung ist folgende: Man schmelzt die Verbindung mit der acht- bis zehnfachen Menge von Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse im Wasserstoffgasstrome. Aus der Lösung der geschmolzenen Masse wird das Tellur durch atmosphärische Luft abgeschieden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher durchs Kochen alles Selenkalium in Selencyankalium verwandelt worden ist, wird nach dem Erkalten durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure das Selen gefällt. Man läfst das Ganze entweder mehrere Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder bringt, wenn man die völlige Abscheidung des Selens beschleunigen will, das Ganze in einen Kolben, den man wie oben angeführt worden mit einem Kugelapparat verbindet, in welchem eine Kalihydratlösung enthalten ist, und kocht. In der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit oxydirt man nach Uebersättigung mit Kalihydrat den Schwefel durch Chlorgas zu Schwefelsäure, welche man als schwefelsaure Baryterde bestimmt.

Die oxydirten Verbindungen dieser Stoffe werden auf dieselbe Weise behandelt.

Man kann die Trennung des Tellurs, des Selens und des Schwefels auch auf die Weise bewirken, dafs man die Verbindung mit kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt, aus der mit Wasser behandelten Masse das Tellur und das Selen durch atmosphäri-

hinzu, so erhält man eine vollständige Lösung, in welcher weder durchs Kochen, noch durch Verdünnung mit Wasser ein Niederschlag entsteht. Nur wenn man zu der selenichten Säure nicht genug Schwefelammonium hinzugefügt hat, wird durchs Kochen der Lösung schwarzes Selen gefällt, das aber beim Erhitzen durch mehr Schwefelammonium gelöst wird.

Auch wenn man die festen Verbindungen des Selens mit Metallen oder selenichtsaure Metalloxyde mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Schwefel schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, wird gewöhnlich nicht alles Selen in der Lösung des alkalischen Schwefelmetalls gelöst, sondern es bleibt etwas bei den unlöslichen Schwefelmetallen. Es ist nicht untersucht worden, ob durch mehrmals wiederholte Schmelzungen mit Schwefel und kohlensaurem Alkali nicht endlich alles Selen abgeschieden werden kann.

Es wurden besonders die Verbindungen des Selens mit Blei und mit Silber auf diese Weise untersucht. Wurde Selenblei längere Zeit mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen, und das Schwefelblei, welches aus der mit Wasser behandelten Masse abgeschieden worden war, mit rauchender Salpetersäure behandelt, aus der Lösung darauf Bleioxyd durch Schwefelsäure abgeschieden, so konnte in der abgeschiedenen Flüssigkeit durch schweflichte Säure Selen, jedoch nur in geringer Menge abgeschieden werden.

Wurde das Schwefelblei erst mit Salpetersäure oxydirt, und die mit Ammoniak neutralisirte Masse mit Schwefelammonium behandelt, so enthielt das abgeschiedene Schwefelblei noch ziemlich bedeutende Mengen von Selen.

Wurde Schwefelsilber mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen, so enthielt das Schwefelsilber, das aus der mit Wasser behandelten Masse abgeschieden wurde, noch Selen aber in sehr geringer Menge.

Man ersieht hieraus, dafs die Metalle eine Neigung haben, sich zugleich mit Schwefel und mit Selen zu verbin-

silber wird bei Rothglühhitze nur theilweise zersetzt; es entweicht dabei Selen aber auch Selenwasserstoffgas, und nach einem Glühen von drei Stunden war in dem rückständigen Silber noch viel Selen enthalten. Ebenso verhielt sich selenichtsaures Silberoxyd. Als dasselbe drei Stunden hindurch bei Rothglühhitze mit Wasserstoffgas behandelt worden war, hinterliefsen 1,365 Grm. desselben, die 0,859 Grm. metallisches Silber enthalten, einen Rückstand von 1,088 Grm., der also noch 0,229 Grm. Selen enthielt. — Das Schwefelsilber hingegen wird sehr leicht bei Rothglühhitze durch Wasserstoffgas zu metallischem Silber reducirt; eben so auch das schwefelsaure Silberoxyd. 1,218 Grm. desselben, die 0,843 Grm. metallisches Silber enthalten, hinterliefsen nach kurzer Behandlung 0,842 Grm. Silber.

Es wäre widersinnig, diesen Erfolg, der nicht vorauszusehen war, durch die geringere Verwandtschaft des Silbers zum Schwefel als zum Selen und zum Tellur zu erklären, denn die stärkere elektronegative Natur des Schwefels als die des Selens und des Tellurs kann nicht bezweifelt werden. Die stärkere Verwandtschaft des Schwefels als die des Selens zum Silber ergiebt sich schon daraus, dafs Silberblech im Schwefelgas mit weit stärkerer Feuererscheinung sich zu Schwefelsilber verbindet als in Selengas zu Selensilber, in welchem Falle die Feuererscheinung oft nur mit Mühe zu bemerken ist. Der Erfolg wird aber durch die gröfsere Verwandtschaft des Schwefels zum Wasserstoff, als sie Selen und Tellur zu demselben zeigen, bedingt.

Trennung der Säuren des Selens von starken Basen.

Die leichteste Bestimmung der Alkalien und der alkalischen Erden in ihren Verbindungen mit den Säuren des Selens ist die vermittelst Chlorammoniums. Man mengt die Verbindungen mit der fünffachen Menge von Chlorammonium und erhitzt das Gemenge im Porcellantiegel. Schon durch einmalige Behandlung ist alles Selen verflüchtigt worden, so dafs man aus dem Gewicht des rückständigen Chlor-

Lösung von kohlensaurem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur die selensaure Baryterde von der schwefelsauren Baryterde zu trennen, welche letztere bekanntlich durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird. Es wurden um dieſs zu versuchen 0,813 Grm. Selen und 0,6025 Grm. Schwefel mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat übergossen, und durch die erwärmte Flüssigkeit so lange Chlorgas geleitet, bis alles aufgelöst war. Sie wurde mit Chlorbaryum gefällt, nachdem sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden war. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hatte, wurde noch Alkohol, ein Sechstel vom Volumen des Ganzen, hinzugefügt, wodurch eine neue Trübung entstand. Der Niederschlag wurde so lange ausgewaschen, bis in der filtrirten Flüssigkeit Chlor nicht mehr zu entdecken war. Getrocknet und geglüht wog er 7,454 Grm. Er wurde ausgewaschen und wiederum geglüht; er wog nun 7,357 Grm. Im Waschwasser fand sich etwas Chlorbaryum. Es stimmt diese Menge ziemlich mit der berechneten Menge der Baryterdesalze und ist nur um ein Weniges zu hoch. Wäre alles Selen und aller Schwefel als selensaure und schwefelsaure Baryterde gefällt worden, so hätten 2,8815 Grm. selensaure und 4,3870 Grm. schwefelsaure Baryterde, also zusammen 7,2685 Grm. erhalten werden müssen.

Das Gemenge wurde zuerst mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur lange und unter öfterem Umrühren behandelt. Es wurde dadurch nur sehr wenig angegriffen, denn die filtrirte Flüssigkeit enthielt nur sehr wenig Selensäure. Durch eine Lösung von einfach-kohlensaurem Kali hingegen wurde es bedeutender zersetzt. Nach langer Behandlung wurde filtrirt, und das ausgewaschene Ungelöste mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt und gewogen. Da dieser ausgewaschene Rückstand noch ein viel zu bedeutendes Gewicht (6,569 Grm.) zeigte, wurde die Behandlung mit einer

wünsche nur die Aufmerksamkeit auf ein allgemein gebrauchtes Werkzeug zu richten, welches zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Maafs und Gewicht oder, anders gesagt, zur Bestimmung des specifischen Gewichts oder der Dichtigkeit von Flüssigkeiten dient, nämlich auf das Aräometer. Wie bekannt giebt es nur zwei Arten von Aräometern, die mit constantem Gewicht oder die Volumenaräometer und die von constantem Volumen oder die Gewichtsaräometer. Das letztere, dessen Behandlung keine Erleichterung vor der Waage voraus hat, die es ersetzen soll, ist deshalb nicht allgemein in Gebrauch gekommen und bedarf hier also nicht besprochen zu werden. Das Volumenaräometer hingegen, das, wo nicht die höchste Genauigkeit erfordert wird, die Waage mit dem gröfsten Vortheil ersetzt, so dafs die umständlichen Operationen bei der Dichtigkeitsbestimmung von Flüssigkeiten mit der Waage, auf eine einfache Ablesung an einer Scale reducirt werden, ist ein in dem Gemeinwesen unentbehrliches Werkzeug geworden, nicht allein, um die Dichtigkeit von Flüssigkeiten zu bestimmen, sondern auch daraus auf die Menge von in einer Flüssigkeit gelösten oder damit vermischten festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen zu schliefsen.

Obgleich nun die Form der Aräometer in den verschiedenen Ländern und zu den verschiedenen Zwecken wenig von einander abweicht, so ist doch die Eintheilung der Scale eine so auseinander laufende, dafs es oftmals selbst für den wissenschaftlichen Mann sehr schwierig ist, die Angaben verschiedener Aräometer auf ein bestimmtes Aräometer oder auf das wahre specifische Gewicht zu reduciren. Ich glaube, dafs Niemandem die Verschiedenheit der Eintheilungen wünschenswerth erscheinen kann und es ist meine Absicht hier zu verfolgen, welche Aräometerscale als die für den Gebrauch bequemste und für den Verfertiger am meisten einfache meines Erachtens als Grundlage angenommen werden mufs. Ich füge dabei für diejenigen, welche meine Anschauungsweise theilen, die Bitte hinzu, zur Einführung jener Scalentheilung soviel wie möglich mitzuwirken oder andren-

bei allen Flüssigkeiten die Dichtigkeit mit der Temperatur sich ändert; aufserdem wird für viele Flüssigkeiten die Eintheilung eine ganz ungleichmäfsige seyn müssen, wie z. B. für Gemenge von Alkohol und Wasser. Und da das Aräometer ein Instrument zum Gebrauche für den nichtwissenschaftlichen Mann ist, wird man mir zugeben, dafs das Bringen der Flüssigkeit auf die Normaltemperatur des Aräometers für die Praxis nicht möglich ist, wodurch also die Vortheile dieser Art von Aräometern wegfallen. Doch sind noch andere nicht unbedeutende Gründe vorhanden, die die Abschaffung dieser Aräometer wünschenswerth machen.

1. Die Nothwendigkeit, für Flüssigkeiten verschiedener Art, verschiedene Instrumente zu haben, die füglich durch eins ersetzt werden können; es ist ebenso, wie wenn man im Handel zur Bezahlung verschiedener Waaren auch verschieden eingetheilte Münzen für nöthig halten würde.

2. Aber auch der Mangel an Verband zwischen den Grundlagen dieser Eintheilungen verursacht, dafs ihre Angaben nicht vergleichbar sind, was in vielen Fällen sehr mifslich ist.

Es scheint daher nach meinem Urtheil nicht zweckmäfsig, dafs diese Aräometer beibehalten werden.

Wir gehen nun zu der Art von Eintheilung über, die die Bestimmung des specifischen Volumens und specifischen Gewichts zum Zweck hat.

Zum Finden des specifischen Volumens ist es natürlich nöthig, dafs die Eintheilung gleiche Theile des Elements (*carène*) von dem Aräometer anzeige, oder von dem Volumen des Aräometers, welches unter Wasser getaucht ist, wenn das Aräometer in reinem Wasser schwimmt, so dafs, wenn der Stiel des Aräometers ein vollkommner Cylinder oder Parallelepipedon ist, die Theilungen gleich grofs sind. Die zum Anzeigen der Dichtigkeiten bestimmte Eintheilung ist dagegen in dem Fall eine ungleichmäfsige.

Ehe wir jedoch über diese Eintheilung handeln, müssen wir zuerst über das Element des Aräometers selbst oder den Nullpunkt der Theilung (oder den Punkt 100 des Vo-

später hat sogar Stoppani ein Aräometer mit dem Element 166, und Balling mit dem Element 200 einführen wollen.

Aber es ist nicht allein der Vorzug des Decimalsystems, welcher für die Einführung des hunderttheiligen Aräometers oder Volumeters spricht, sondern noch ein viel gröfserer Vortheil. Dieses Aräometer zeigt sogleich das specifische Volumen der Flüssigkeiten ohne Berechnung an und macht daher bei Flüssigkeiten Wägungen überflüssig, was für den Fabrikanten und Händler seine Vortheile hat. Wenn z. B. das Aräometer in Schwefelsäure bis zu 55° sinkt, so lernt er hieraus, dafs 100 Kilogrm. Schwefelsäure 55 Liter sind, desgleichen von einer geistigen Flüssigkeit, worin das Aräometer bis 120° sinkt, dafs 120 Liter 100 Kilogrm. wiegen u. s. w. Also von den Aräometern mit der Eintheilung in gleiche Theile von dem Volumen ist das hundertheilige oder das Volumeter dasjenige, welches unzweifelhaft bei weitem den Vorzug verdient.

Doch es bleibt noch eine Eintheilung des Aräometers übrig, die dieselben Vortheile bietet, so dafs es schwer wird zu entscheiden, welches von beiden das *Volumeter* oder das *Densimeter* den Vorzug verdiene. Das erste giebt das specifische Volumen, das zweite sogleich das specifische Gewicht an. Aber für das Volumeter spricht der wichtige Umstand, dafs die Eintheilung bei dem Volumeter eine gleichmäfsige und bei dem Densimeter eine ungleichmäfsige ist. Nun ist freilich die Construction dieser ungleichen Theilung so schwierig nicht, indem man der durch G. G. Schmidt angegebenen Construction folgt; aber für den Verfertiger ist es viel leichter, mittelst seiner Theilmaschine den Abstand zwischen zwei Punkten in gleiche Theile zu theilen als die ungleiche Theilung construiren zu müssen; auch wird die Controlirung bei der so sehr gewünschten Aichung dieser Instrumente leicht geschehen bei der gleichmäfsigen Vertheilung. Aufserdem wird aus dem specifischen Volumen das specifische Gewicht so leicht gefunden, indem man das erste in die Zahl 100 dividirt; für Den, dem diese

stets Hundertel von dem Element des Aräometers anzeigen, eingetheilt in $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$; so würde ich für die Alkoholometrie vorschlagen zwei gleichlange Aräometer, deren eines die Grade 100° — 107° oder 0° — 7° *V+* und das andere 108° — 127° oder 8° — 27° *V+* anzeigte, so dafs die Grade des ersten länger wären als die des zweiten, wodurch eine gleich grofse Genauigkeit erhalten wird in der Bestimmung des Alkoholgehaltes der daran ärmeren Flüssigkeiten wie der alkoholreicheren.

Bei der Anwendung des Aräometers für bestimmte Zwecke, z. B. zur Alkoholometrie, zur Säure- oder Laugengehaltsbestimmung, zur Prüfung der Verdünnungen von Milch und Wasser u. s. w. mufs gleichfalls die hunderttheilige Eintheilung als Basis dienen, während dazu eingerichtete Tafeln für jeden dieser besonderen Zwecke es für den Praktiker leicht machen müssen, den Gehalt zu finden. Um jedoch den Uebergang von den in Gebrauch befindlichen Flüssigkeitswägern zu dem Volumeter zu erleichtern, wird es gut seyn, dafs man vorläufig auch die Angaben der am meisten gebrauchten Flüssigkeitswäger in die Tafeln aufnehme, um möglichen Irrungen zuvorzukommen.

Aus diesem Grunde habe ich die alkoholometrischen Tafeln [1]), welche ich gemeinschaftlich mit meinem Freunde F. W. van Moorsel berechnet habe aus den Resultaten unserer Untersuchungen über die Dichtigkeit des Alkohols und von Gemengen aus Alkohol und Wasser [2]) so eingerichtet, das sie auf das hunderttheilige Aräometer und

1) Tafeln zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Gemengen aus Alkohol und Wasser mittelst des hunderttheiligen Aräometers und Thermometers, zugleich eingerichtet zum Gebrauche bei dem Niederländischen und Baumé'schen Aräometer, bei der hydrostatischen Wägung, bei Densimetern und Alkoholometern und den Thermometern von Fahrenheit und Réaumur, von E. H. v. Baumhauer und F. M. v. Moorsel.

2) *Mémoire sur la densité, la dilatation, le point d'ébullition et la force élastique de la vapeur de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau par E. H. von Baumhauer, Amsterd.* 1860.

In den folgenden Blättern habe ich nun die Resultate niedergelegt, welche meine Untersuchungen über die *Wärmeleitung der Krystalle* ergaben. Daran hoffe ich eine Fortsetzung derselben, soweit mir eben Material dazu zu Gebote steht, in Bälde anknüpfen zu können, zugleich mit den Resultaten über die *specifische Wärme*, die ich nach einer wesentlich modificirten Methode bestimme.

In Beziehung auf die Wärmeleitung der Krystalle nach ihren verschiedenen Axen liegen bis jetzt nur die Untersuchungen von Sénarmont vor. Aus denselben geht hervor, dafs die Krystalle des regulären Systems die Wärme nach allen Seiten gleichmäfsig fortleiten, dafs bei den übrigen Krystallen aber eine Verschiedenheit der Leitung in den krystallographisch verschiedenen Axen und Richtungen eintritt. Das Verfahren, dessen er sich bediente, erlaubte ihm aber nur, bei einigen Krystallen das relative Verhältnifs der Wärmeleitung nach den verschiedenen Axen zu bestimmen, aber nicht ein absolutes Maafs für dieselbe oder auch nur das Wärmeleitungsvermögen verschiedener Mineralien im Verhältnifs zu einander zu finden. Er untersuchte nämlich in der Art, dafs er Krystallplatten nach verschiedenen Richtungen geschliffen, mit einer dünnen Wachsschicht überzog, durch ein Loch in der Mitte der Platte einen erhitzten dünnen Metallcylinder führte und nun die Form der nach und nach immer weiter sich ausdehnenden Schmelzungscurve bestimmte. Ueberall, wo in der Ebene der Platte verschiedene Axen liegen ist die Curve eine Ellipse; das Verhältnifs der langen zur kurzen Axe giebt das Verhältnifs der gröfsten und geringsten Leitungsfähigkeit.

Meine Untersuchungen bezweckten nun, genauer, als dieses nach dem eben angegebenen Verfahren möglich ist, die Verschiedenheit der Wärmeleitung nach verschiedenen Axen zu bestimmen und zugleich das Leitungsvermögen aller Krystalle im Verhältnifs zu dem der bereits bekannten anderen Körper in Zahlen ausdrückbar festzustellen.

fsenden Kork *G* gut geschlossen. Der Gebrauch der Vorrichtung ist nun sehr einfach. Zuerst wird der obere Theil des Apparates zurecht gemacht. Das Gefäfschen *a* mit der bestimmten Quantität Wassers gefüllt, bei meinem Apparat $11\frac{1}{2}$ Gr., der Kork *E* mit dem Krystalle *D* in dem Holzkästchen *e* an den Boden des oberen Gefäfses *a* leicht angedrückt und nun nach Einbringung des Thermometers ruhig stehen gelassen. Dann wird das Wasser in dem Blechkasten *A* durch eine kleine Weingeistlampe, die so eingeschlossen ist, dafs ihre Wärme nur an einer Stelle an den Boden des Kastens dringen kann, zum Kochen gebracht und das Gummirohr bei *C* zum Ableiten der Dämpfe aufgesetzt. Hat das Wasser einige Zeit stark gekocht, so wird nun rasch der obere Theil des Apparates mit dem Krystalle auf die untere Silberplatte bei *B* aufgesetzt, die Sekunde des Aufsitzens und die Temperatur des Thermometers notirt und dann einfach beobachtet, welche Zeit verstreicht, bis das Thermometer um die bestimmte Anzahl Grade gestiegen ist. Bei sonst gleichen Verhälnissen steht die Wärmeleitung zweier Würfel zu einander im umgekehrten Verhältnisse zu der Zeit, welche nöthig war, um dieselbe Temperaturerhöhung im Wasser hervorzurufen. Auf diese Weise habe ich nun die folgenden Resultate erhalten, deren Mittheilung ich noch einige Bemerkungen über die Untersuchungen voranschicke.

Was zunächst die Fehlerquellen betrifft, welche unvermeidlich sind, so giebt es deren hauptsächlich zwei, nämlich einmal ist, trotz der doppelten Umhüllung und der zwischenliegenden Luftschichten, die Temperatur der äufseren Umgebung nicht ohne allen störenden Einfluſs auf das Wasser *F*; dann ist es nicht möglich, dafs die Wärme allein durch den Krystall *D* hindurch dem Wasser zukomme, etwas wird eben immer auch durch den Kork *E* hindurch und neben diesem an dieses gelangen. Je länger nun der Versuch dauert, desto mehr werden diese Fehlerquellen Störungen verursachen. Ich habe daher absichtlich nur eine geringere Versuchsdauer gewählt, indem ich das Wasser

rechnet, auf 10,3^{mm} d. h. ich habe bei den etwas kleineren, die gerade 14^{mm} grofs sich zeigten, dann bei den gröfseren (der gröfste hatte 10,45^{mm}) eine Correction am gefundenen Resultate nach den Annahmen angebracht, dafs die Wärmeleitung bei gleichem Querschnitte sich verhalte umgekehrt wie die Länge der Körper und dafs die Menge der abgegebenen Wärme dem Flächeninhalt der Oberfläche proportional sey.

In der folgenden Tabelle sind nun die von mir bis jetzt bestimmten 15 Wärmeleitungscoëfficienten zusammengestellt; die erste Kolumne enthält die Namen der Mineralien, die zweite die Zeit, welche verfloſs, bis die Temperaturerhöhung um 5° erfolgt war, die dritte das Wärmeleitungsvermögen, das Silber mit 1000 als Einheit genommen, das Kupfer zu 860. Da mir kein Silberwürfel zu Gebote stand, habe ich eben an einem von Kupfer dieselben Versuche angestellt, und als die Wärmeleitung dieses die Zahl 860 als Mittelwerth zwischen den älteren und neueren Bestimmungen angenommen.

Ich erwähne noch, dafs alle Zahlen das Mittel von mindestens zwei Versuchen sind. Ich war selbst überrascht, wie genau die verschiedenen Versuche zusammentrafen; oft betrug die Differenz kaum eine Sekunde, äufserst selten mehr als 8 Sekunden und diefs nur in den Fällen, in denen überhaupt das Maximum der Zeit nöthig war. Nach den Krystallsystemen geordnet fand ich folgende Resultate:

Mittel 1 : 1,12, Schwankungen von 1 : 1,09 bis 1,19; meine Zahlen geben $a : c = 1 : 1{,}19$. Für den Schwerspath giebt er an, die Schmelzungscurven seyen nahezu kreisrund gewesen; unsere Zahlen geben das Verhältnifs von $b : a = 1 : 1{,}01$ von $c : b = 1 : 1{,}07$, Gröfsen, die nach seiner Methode allerdings nicht mehr mefsbar erscheinen.

Betrachten wir nun das Wärmeleitungsverhältnifs der verschiedenen Krystalle zu dem des Silbers und anderer Körper, so sehen wir, dafs die Krystalle zum Theil sehr gute Wärmeleiter sind, wenigstens die Wärme viel besser leiten als manche Metalle; besonders ist dieses bei dem Quarze in der Richtung der Hauptaxe der Fall, dessen Wärmeleitungsvermögen nur von wenigen Metallen übertroffen wird.

Die vorstehenden Zahlen bestätigen ebenfalls, dafs bei den drei- und einaxigen Krystallen ohne Rücksicht auf ihren optischen Charakter die Wärmeleitung in der Richtung der Hauptaxe gröfser ist als nach den Nebenaxen. Die Wärmeleitung steht auch in keinem Verhältnisse zu der Ausdehnung durch die Wärme; diefs ergiebt sich sogleich durch Vergleichung der von mir gefundenen Ausdehnungscoëfficienten[1]) mit dem Leitungsvermögen.

Wenn es erlaubt ist, aus zusammengesetzten Körpern auf die Leitung der sie bildenden zu schliefsen, so müfste der Schwefel ein aufserordentlich gut leitender Körper seyn, da Schwefelkies und Bleiglanz ein viel stärkeres Leitungsvermögen haben, als Eisen und Blei. Es war mir bisher leider nicht möglich, einen Schwefelkrystall zu erhalten, an dem ich diese Vermuthung hätte bestätigen können.

Weitere Schlüsse zu ziehen, wird überhaupt erst möglich seyn, wenn eine recht grofse Anzahl von Krystallen untersucht seyn wird. Ich hoffe, eine weitere Reihe bald nachtragen zu können.

1) Pogg. Ann. Bd. 104 und 107.

dem Gewichtsunterschiede des dem Volum des Körpers gleichen Volumens beider Flüssigkeiten abgeleitet werden konnte. Da aber die hier vorkommenden Flüssigkeiten Salzlösungen und destillirtes Wasser sind, die sehr wenig von einander abweichen, so ist die Gewichtsdifferenz hier das dem Niederschlage gleiche Volum beider Flüssigkeiten eine sehr kleine Zahl, und da sich diese Gröfse $s - s_1$ immer im Nenner der Formeln befindet, so übt sie auf den Werth des Bruches einen ungemein grofsen Einfluſs aus. Dadurch wird diese Bestimmung allein schon höchst unsicher. Ich habe auch a. a. O. S. 421 nachgewiesen, daſs sich das absolute Gewicht von eingetauchten Körpern nur bei einem sehr hohen specifischen Gewichte vortheilhaft bestimmen lasse, und mein Verfahren bietet eine noch viel gröfsere Sicherheit dar, weil keine Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit darin eingeschlossen ist, sondern nur die Gröfse q, welche das absolute Gewicht des Körpers weniger dem Gewichte eines gleichen Volums Wasser ist. Zieht man q von dem absoluten Gewichte des Körpers ab, so erhält man das ganze Gewicht eines dem Volum des Körpers gleichen Volums Wasser, während bei der Methode des Hrn. Dr. Fleck nur die Gewichtsdifferenz zweier gleichen Volumina verschiedener Flüssigkeiten mitspielen.

Es ist also einleuchtend, daſs die Bestimmung des absoluten Gewichtes nach der letzteren Methode ungleich weniger sicher seyn kann, als bei der bereits von mir bei specifisch leichten Körpern verworfenen.

Das aus der Anwendung des Verfahrens gewonnene auffallende Resultat, daſs das frisch gefällte Chlorsilber das specifische Gewicht 1,1 oder 1,08 habe, hätte den Verfasser veranlassen müssen, die Sache genauer zu untersuchen; dagegen schlieſst er (S. 168) aus den nahezu übereinstimmenden Resultaten auf die Richtigkeit des Verfahrens, und zieht daraus das Resultat, daſs die als Niederschläge abgeschiedenen Verbindungen in einem ganz andern Dichtigkeitszustande sich befinden, als in welchem wir sie im getrockneten oder geschmolzenen antreffen.

petten abgenommen wird, um nachher durch Anfüllen die zweite Flüssigkeit zu erhalten. Nach den Zahlen des Hrn. Dr. Fleck hätte die Pyknometerflasche mit dem Chlorsilber von 1,08 spec. Gew. leichter seyn müssen, als wenn sie mit einer der beiden Flüssigkeiten von 1,1392 oder 1,10462 spec. Gew. allein gefüllt war. Das Kölbchen, worin die Versuche angestellt wurden, hatte einen Inhalt von 55,001 CC. (S. 108: $v = 55{,}001$) mit der Flüssigkeit $s = 1{,}1392$ gefüllt mufste der Inhalt 62,656 Grm. wiegen; er wog aber nur 62,505 mit dem Chlorsilber, folglich war das Chlorsilber leichter als ein gleiches Volum Flüssigkeit; in diesem Falle mufste es schwimmen, was es nicht that, weil die überstehende Flüssigkeit mit Pipetten abgenommen wurde.

Von der zweiten Flüssigkeit $s_1 = 1{,}10462$ mufste das Kölbchen allein $1{,}10462 \times 55{,}001 = 60{,}754$ Grm. fassen; es faſste aber mit dem Chlorsilber nur 57,625, also über 3 Grm. weniger als ohne Chlorsilber. Nun wog aber das Chlorsilber nach der Berechnung nur 2,7278 Grm. Es hätten also 2,7278 Grm. Chlorsilber um 3 Grm. leichter seyn müssen, als ihr gleiches Volum Flüssigkeit. Alles dieſs ist geradezu unmöglich und falsch. Es läſst sich nur durch die Ueberraschung erklären, daſs der Verfasser die Thatsache übersah, daſs ein Körper in einer Flüssigkeit untersank, die ein gröſseres specifisches Gewicht als er selbst hatte.

Wenn Chlorsilber aus seinen Bestandtheilen durch doppelte Zersetzung entsteht, so hat es sogleich dasselbe specifische Gewicht, welches es noch nach 24 Stunden und nach dem Erhitzen bis zum Kochen zeigt. Es wurde in ein 100 CC. Kölbchen, in dessen Hals von 8^{mm} Durchmesser sich eine feine ringförmige Marke befand, bis zur Hälfte eine gesättigte Kochsalzlösung von dem spec. Gew. 1,20683 eingeschlossen, dann eine starke Höllensteinlösung darüber, welche das spec. Gew. 1,13953 hatte. Der ausgeschiedene Chlorsilberniederschlag war so dicht, daſs er die Kochsalzlösung gegen ferneres Eindringen der Höllensteinlösung schützte, die sich nun klar darüber setzte. Beide Flüssig-

gar nicht zu übersehen wäre, da man mit Pipetten $\frac{1}{100}$ CC. und mit Gewichten $\frac{1}{1000}$ Grm. feststellen kann. Diese Art von Bestimmung einer etwaigen Contraction hätte vor der oben beurtheilten den Vorzug einer grofsen Einfachheit. Man hätte nur eine einzige Gewichtsbestimmung zu machen, und diese würde die Contraction direct ohne alle Berechnung in Volum geben. Das Gewicht des Niederschlags könnte man aus den Bestandtheilen schon kennen. Eine gewogene Menge Silber würde eine bekannte Menge Chlorsilber, eine gewogene Menge Kalkspath nach der Lösung und Fällung eine bekannte Menge kohlensauren Kalk, schwefelsaures Kali, Schwerspath, u. s. w. ergeben. Nachdem die an dem Chlorsilber gefundene moleculare Ausdehnung sich nicht bestätigt hatte, so liegt eigentlich kein Grund vor, das bis jetzt angenommene specifische Gewicht desselben von 5,5 bis 5,6 zu bezweifeln. Aus meinem letzten Versuche ergab sich, dafs zwei Flüssigkeiten von den spec. Gew. 1,20683 und 1,13953 nach der Ausfällung des Chlorsilbers nur noch 1,1207 spec. Gew. hatten. Die Flüssigkeit war also leichter geworden, als eine von beiden war, und daraus folgt dann, dafs sich ein Körper ausgeschieden hatte, der schwerer war, als einer von beiden. Die 100 CC. Flasche mit dem Chlorsilberniederschlag fafste 117,37 Grm.; mit der Flüssigkeit 1,1207 allein gefüllt, würde sie 112,07 Grm. gefafst haben; es ist also $q = 117{,}37 - 112{,}07 = 5{,}30$ Grm. und da $P = 6{,}937$ Grm. war, so ist (S. 421)

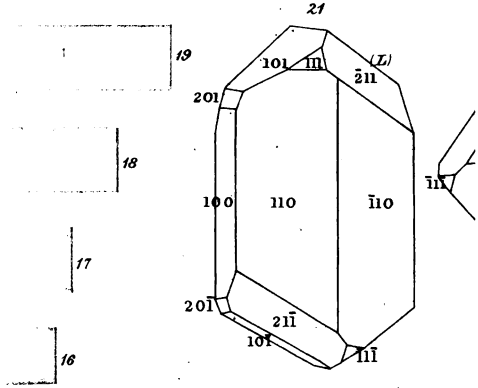
$$S = \frac{6{,}937}{6{,}937 - 5{,}3} = 4{,}2375.$$

Dieſs wäre das specifische Gewicht des Chlorsilbers auf die Flüssigkeit 1,1207 bezogen, also auf Wasser $4{,}2375 \times 1{,}1207 = 4{,}7488$. Dieses Resultat ist auch fehlerhaft, aber doch nicht fabelhaft, und zeigt nur, wie man durch Umwege und verwickelte Operationen mit aller Sorgfalt zu unrichtigen Resultaten kommen kann. In einem andern Versuche wurde frisch gefälltes und ausgewaschenes Chlorsilber in einer Glasröhre in destillirtes Wasser versenkt. Das Uebergewicht oder q betrug 2,163 Grm. Das Chlorsilber bestimmt wog 2,622 Grm. Es ist also

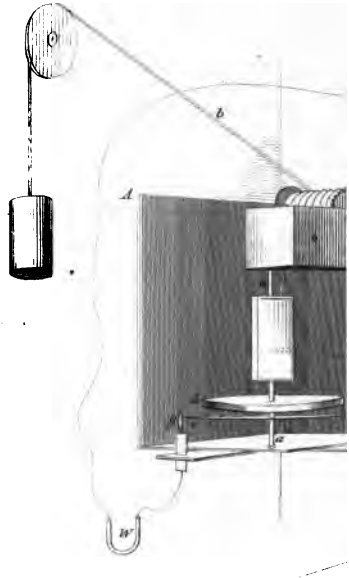
$$S = \frac{2.622}{2{,}622 - 2{,}163} = \frac{2{,}622}{0{,}459} = 5{,}71.$$

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstrafse 47.

20

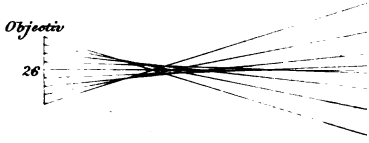
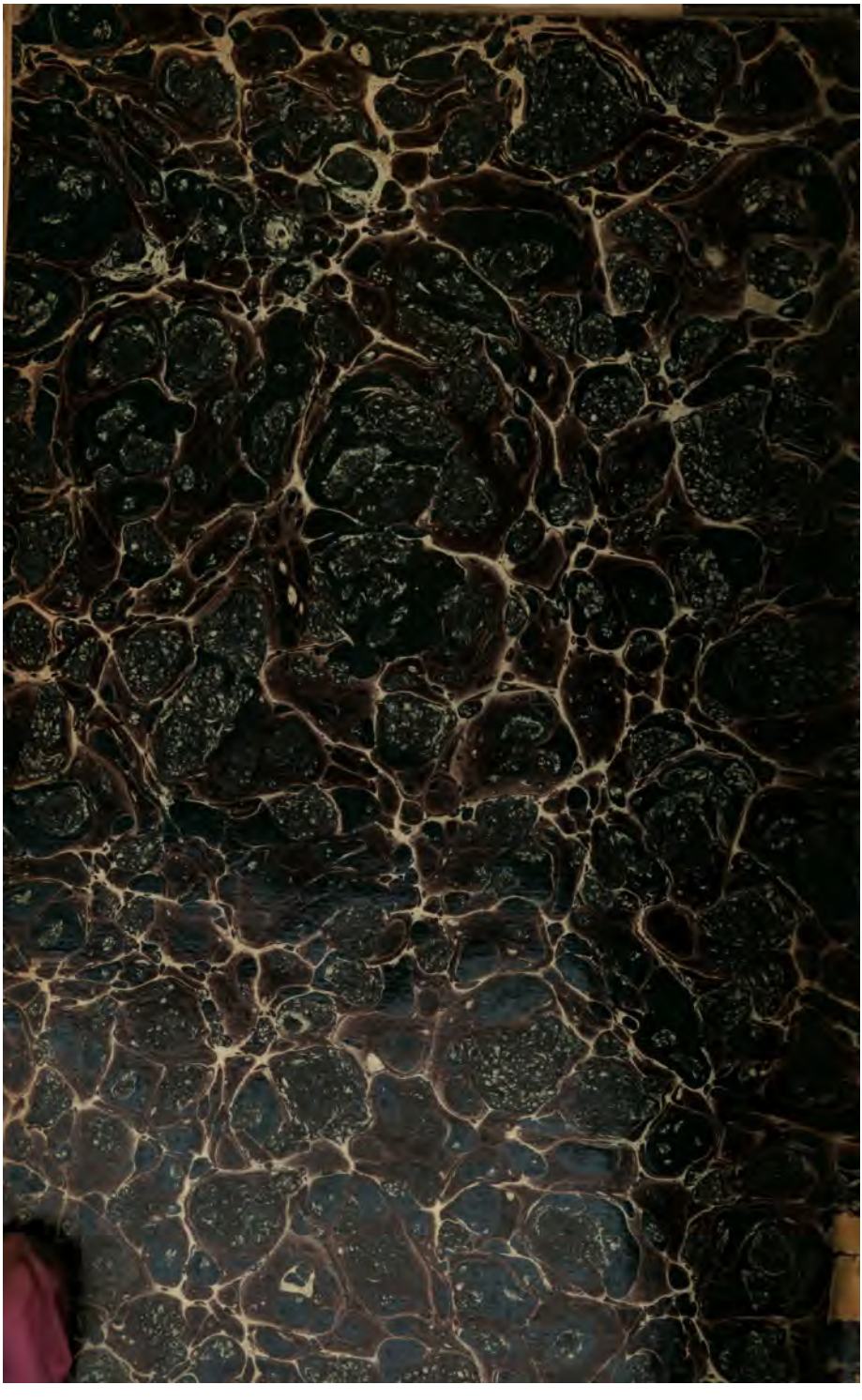

21
101
111
(Z)
2̄11
201
100
110
1̄10
1̄11
201̄
21̄1
101̄
111̄

19
18
17
16
15
14
13


C
b
A
W

28

29


Objectiv
26